

Министерство науки и высшего образования Российской Федерации  
Федеральное государственное автономное образовательное учрежде-  
ние  
высшего образования  
«СЕВЕРО-КАВКАЗСКИЙ ФЕДЕРАЛЬНЫЙ УНИВЕРСИТЕТ»  
Невинномысский технологический институт (филиал)

***МЕТОДИЧЕСКИЕ УКАЗАНИЯ***

по выполнению лабораторных работ  
по дисциплине «Аналитическая химия»  
для студентов очной формы обучения  
направления подготовки  
18.03.01 Химическая технология  
направленность (профиль) Технология неорганических веществ

Ставрополь 2022

## СОДЕРЖАНИЕ

1.1 Техника разделения и идентификации катионов в.....	5
полумикрометоде качественных исследований.....	5
I Аналитическая группа катионов.....	9
II Аналитическая группа катионов.....	14
III Аналитическая группа катионов.....	19
IV Аналитическая группа катионов.....	25
V Аналитическая группа катионов.....	32
VI Аналитическая группа катионов.....	40
АНАЛИЗ АНИОНОВ.....	43
АНАЛИЗ СУХОЙ СОЛИ.....	60
Метод протолитического титрования.....	66
Метод комплексонометрического титрования.....	75
Метод редоксметрического титрования.....	81
Оптические методы измерений.....	86
Электрохимические методы анализа.....	103

## **ПРЕДИСЛОВИЕ**

Методические указания разработаны в соответствии с требованиями ФГОС ВО и рабочей программы дисциплины «Аналитическая химия». Указания предназначены для студентов очной формы обучения направления подготовки 18.03.01 Химическая технология.

Содержат основные разделы изучаемого теоретического материала, перечень вопросов необходимых для проработки, а также список рекомендуемой литературы.

*Составители*

*Чердиченко Т.С.*

## 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 см<sup>3</sup>. Кроме того, реакции можно проводить на часовом стекле (открытие ионов NH<sub>4</sub><sup>+</sup>, 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 перемещаются к периферии пятна.

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.

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 мо-

лекулярном 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 <sup>2+</sup>	Sr <sup>2+</sup>	Ca <sup>2+</sup>
1.	H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> или Na <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	$\text{BaCl}_2 + \text{Na}_2\text{SO}_4 = \text{BaSO}_4 \downarrow + 2 \text{NaCl}$ белый осадок, нерастворимый в разбавленных кислотах $\text{Ba}^{2+} + \text{SO}_4^{2-} = \text{BaSO}_4 \downarrow$	$\text{SrCl}_2 + \text{Na}_2\text{SO}_4 = \text{SrSO}_4 \downarrow + 2 \text{NaCl}$ белый осадок, нерастворимый в разбавленных кислотах $\text{Sr}^{2+} + \text{SO}_4^{2-} = \text{SrSO}_4 \downarrow$	$\text{CaCl}_2 + \text{Na}_2\text{SO}_4 = \text{CaSO}_4 \downarrow + 2 \text{NaCl}$ белый осадок, нерастворимый в разбавленных кислотах $\text{Ca}^{2+} + \text{SO}_4^{2-} = \text{CaSO}_4 \downarrow$

2.				
...				
n				

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

№ пробирки	№ п/п	Реагент	Наблюдения	Заключение
5	1	$K_2Cr_2O_7$ в присутствии $CH_3COOH +$ $CH_3COONa$	Выпадает желтый осадок $BaCrO_4$	Ион $Ba^{2+}$ обнаружен
	2			
	...			

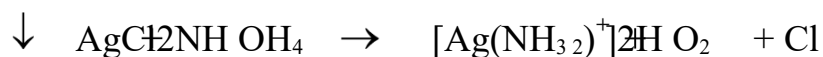
Отчёты по лабораторным работам должны сдаваться на проверку преподавателю.

### I Аналитическая группа катионов

К I аналитической группе катионов принадлежат катионы  $Ag^+$ ,  $Pb^{2+}$ ,  $[Hg_2]^{2+}$ , 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  $[Ag(NH_3)_2]^+$ :



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



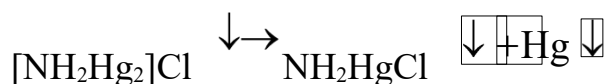
Свойство  $\text{AgCl}$  растворяться в  $\text{NH}_4\text{OH}$  с последующим разложением аммиачного комплекса под действием  $\text{HNO}_3$  с выпадением осадка  $\text{AgCl}$ , используется для обнаружения иона  $\text{Ag}^+$  в смеси катионов.

Осадок  $\text{Hg}_2\text{Cl}_2$  – белый, несколько растворим в избытке  $\text{HCl}$  с образованием комплекса.  $\text{Hg}_2\text{Cl}_2$ , в отличие от  $\text{AgCl}$ , не растворяется, а чернеет под действием  $\text{NH}_4\text{OH}$ .

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

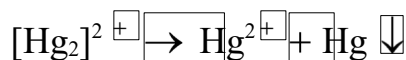


Соединение  $[\text{NH}_2\text{Hg}_2]\text{Cl}$  неустойчиво, быстро чернеет вследствие разложения и выделения свободной ртути  $\text{Hg}$ :



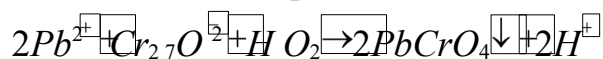
белый осадок      чёрный осадок      осадок      Здесь имеет место

реакция диспропорционирования:



Свойство  $\text{Hg}_2\text{Cl}_2$  чернеть при действии раствора  $\text{NH}_4\text{OH}$  используется для обнаружения иона  $\text{Hg}^{2+}$  в смеси катионов.

Осадок  $\text{PbCl}_2$  – белого цвета, растворим в избытке  $\text{HCl}$ , а также хорошо растворим в воде при нагревании. Этим свойством  $\text{PbCl}_2$  пользуются для отделения  $\text{PbCl}_2$  от  $\text{AgCl}$  и  $\text{Hg}_2\text{Cl}_2$ . Реакцией обнаружения иона  $\text{Pb}^{2+}$  является образование желтого осадка  $\text{PbCrO}_4$  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	$\text{Ag}^+$	$\text{Pb}^{2+}$	$[\text{Hg}_2]^{2+}$
1. $\text{H}_2\text{S}$ в $\text{HCl}$ -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. $\text{HCl}$ или хлориды	$\downarrow \text{AgCl}$ белый осадок,	$\downarrow \text{PbCl}_2$ белый осадок, раство-	$\downarrow \text{Hg}_2\text{Cl}_2$ белый, $\rightarrow \downarrow \text{Hg}$

	растворим в аммиаке, нерастворим в кислотах	растворим в горячей воде	чернеющий на воздухе осадок
3. <b>KOH</b> или <b>NaOH</b> без избытка	↓ <b>Ag<sub>2</sub>O</b> бурый осадок	↓ <b>Pb(OH)<sub>2</sub></b> белый осадок	↓ <b>Hg<sub>2</sub>O</b> чёрный осадок, растворим в <b>HNO<sub>3</sub></b>
4. <b>NH<sub>4</sub>OH</b> (избыток)	[ <b>Ag(NH<sub>3</sub>)<sub>2</sub></b> ] <sup>+</sup> водорастворимый	↓ <b>Pb(OH)<sub>2</sub></b> белый осадок	<b>Hg<sup>+</sup> [NH<sub>2</sub>Hg<sub>2</sub>O]<sup>+</sup></b> чёрный осадок ртути + белый осадок амидосоединения
5. <b>H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub></b> (1 М раствор)	осадка не образует	↓ <b>PbSO<sub>4</sub></b> белый осадок, растворим в щелочах при нагревании	↓ <b>HgSO<sub>4</sub></b> белый осадок
6. <b>K<sub>2</sub>CrO<sub>4</sub></b> или <b>K<sub>2</sub>Cr<sub>2</sub>O<sub>7</sub></b>	↓ <b>Ag<sub>2</sub>CrO<sub>4</sub></b> кирпично-красный осадок, растворим в <b>HNO<sub>3</sub></b> и <b>NH<sub>4</sub>OH</b>	↓ <b>PbCrO<sub>4</sub></b> желтый осадок, растворим в щелочах	↓ <b>Hg<sub>2</sub>CrO<sub>4</sub></b> красный осадок, нерастворим в щелочах и разбавленной <b>HNO<sub>3</sub></b>
7. <b>SnCl<sub>2</sub>+HCl</b>	↓ <b>Ag</b> чёрный осадок	↓ <b>PbCl<sub>2</sub></b> белый осадок	↓ <b>Hg<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub></b> → ↓ <b>Hg</b> белый, постепенно чернеющий осадок
8. <b>Na<sub>2</sub>SnO<sub>2</sub>+NaOH</b>	↓ <b>Ag</b> чёрный осадок	↓ <b>Pb(OH)<sub>2</sub></b> → ↓ <b>Pb</b> белый, постепенно чернеющий осадок	↓ <b>Hg</b> 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 <sup>+</sup> , [Hg <sub>2</sub> ] <sup>2+</sup> , Pb <sup>2+</sup> - ионы		
Осаждение катионов I группы в виде хлоридов	HCl	Осадок 1 ↓AgCl, ↓PbCl <sub>2</sub> , ↓Hg <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub>	Раствор 1 не исследуют	
Отделение PbCl <sub>2</sub> (осадок 1)	горячая вода	Осадок 2 ↓Hg <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub> ↓AgCl	Раствор 2 Pb <sup>2+</sup> , Cl <sup>-</sup> – ионы	
Открытие Pb <sup>2+</sup> (раствор 2)	а) K <sub>2</sub> Cr <sub>2</sub> O <sub>7</sub> б) H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>		а) ↓PbCrO <sub>4</sub> жёлтый осадок б) ↓PbSO <sub>4</sub> белый осадок	
Отделение AgCl (осадок 2) и открытие [Hg <sub>2</sub> ] <sup>2+</sup> – ионов	NH <sub>3</sub> (водный раствор)	Осадок 4 ↓Hg ↓HgNH <sub>2</sub> Cl чёрный осадок	Раствор 3 [Ag(NH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> ] <sup>+</sup>	
Открытие Ag <sup>+</sup> - ионов (раствор 3)	HNO <sub>3</sub>		↓AgCl белый осадок	

#### Систематический ход анализа смеси катионов I группы

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 хлороводородной кислоты. Осадок отделяют центрифугированием и промывают водой, содержащей 2 капли хлороводородной кислоты.

Осадок 1: AgCl, Hg<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>, PbCl<sub>2</sub>

Раствор 1: не исследуют

2. *Отделение PbCl<sub>2</sub>.* Осадок 1 переносят в чашку и обрабатывают 2-3 раза 0.5 см<sup>3</sup> кипящей воды, нагревают до кипения и горячим центрифугируют.

При этом  $PbCl_2$  переходит в раствор.

Осадок 2:  $Hg_2Cl_2$ ,  $AgCl$

Раствор 2:  $Pb^{2+}$ ,  $Cl^-$  - ионы

3. *Открытие  $Pb^{2+}$  - ионов.* При охлаждении раствора 2 выпадают игольчатые кристаллы  $PbCl_2$ .  $Pb^{2+}$  - ионы открывают, как указано выше, при помощи дихромата калия или серной кислоты.

Осадок 3: а)  $PbCrO_4$ ; б)  $PbSO_4$

4. *Отделение  $AgCl$ .* Осадок 2 обрабатывают 5-6 каплями 6 М раствора водного аммиака. Осадок растворяется с образованием  $[Ag(NH_3)_2]^+$  - ионов. В присутствии катионов  $[Hg_2]^{2+}$  одновременно с этим образуется чёрный осадок.

Осадок 4:  $[Hg NH_2]Cl + Hg$

Раствор 3:  $[Ag(NH_3)_2]^+$ ,  $Cl^-$  - ионы

5. *Открытие  $[Hg_2]^{2+}$  - ионов.* Появление чёрного осадка указывает на присутствие  $[Hg_2]^{2+}$ - ионов в анализируемом растворе. Для проверки осадок 4 обрабатывают царской водкой, удаляют избыточное количество кислоты выпариванием и обнаруживают ионы ртути действием  $SnCl_2$  по образованию белого, чернеющего на воздухе осадка  $Hg_2Cl_2$ . Раствор 4:  $[Hg_2]^{2+}$ - 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?

## 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.

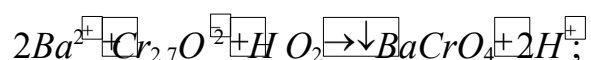
Таблица 2.3 – Качественные реакции катионов II аналитической группы

Реагент	$Ba^{2+}$	$Sr^{2+}$	$Ca^{2+}$
1. $H_2SO_4$ или $Na_2SO_4$	↓ $BaSO_4$ белый осадок, нерастворим в кислотах	↓ $SrSO_4$ белый осадок, нерастворим в кислотах	↓ $CaSO_4$ белый осадок, растворим в горячей воде
2. $(NH_4)_2CO_3$ или $Na_2CO_3$ , $K_2CO_3$	↓ $BaCO_3$ 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. $(NH_4)_2SO_4$	↓ $BaSO_4$ белый осадок	↓ $SrSO_4$ белый осадок	$[Ca(SO_4)_2]^2$ бесцветный раствор

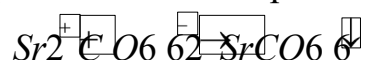
(насыщенный)			
4. $(\text{NH}_4)_2\text{C}_2\text{O}_4$	↓ $\text{BaC}_2\text{O}_4$ белый осадок, растворим в минеральных кислотах, не растворим в $\text{CH}_3\text{COOH}$	↓ $\text{SrC}_2\text{O}_4$ белый осадок, растворим в минеральных кислотах, не растворим в $\text{CH}_3\text{COOH}$	↓ $\text{CaC}_2\text{O}_4$ белый осадок, растворимый в минеральных кислотах, в $\text{CH}_3\text{COOH}$
5. $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ (в уксуснокислой среде)	↓ $\text{BaCrO}_4$ жёлтый осадок	—	—

Из данных таблицы следует, что:

1) реакция обнаружения  $\text{Ba}^{2+}$  – образование жёлтого осадка  $\text{BaCrO}_4$  при действии на соль  $\text{Ba}^{2+}$  раствором  $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$  в присутствии ацетатного буферного раствора:



2) реакцией обнаружения  $\text{Sr}^{2+}$  является капельная реакция с родизонатом натрия  $\text{Na}_2\text{C}_6\text{O}_6$ . На фильтровальную бумагу помещают каплю соли  $\text{Sr}^{2+}$  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  $\text{HCl}$  осадок растворяется и пятно исчезает.

Ион  $\text{Ba}^{2+}$  также даёт красно-бурый осадок с родизонатом натрия, который, однако, легко отличить от родизоната стронция, так как при действии  $\text{HCl}$  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 трудно-растворимых осадков белого цвета – оксалата кальция и гексацианоферрата кальция-аммония после предварительного отделения иона  $Ba^{2+}$ :

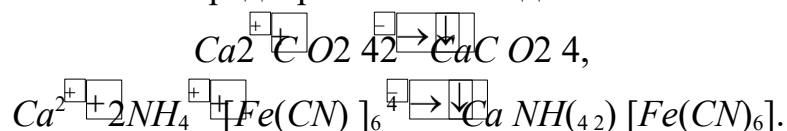


Схема систематического хода анализа катионов II группы приведена в таблице 2.4.

Таблица 2.4 – Систематический ход анализа катионов II группы

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

Растворение карбонатов Ca и Sr <sup>2+</sup> , 2+ отделение Sr <sup>2+</sup> (осадок 4)	CH <sub>3</sub> COOH + (NH <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> (при нагревании)		Осадок 5 ↓SrSO <sub>4</sub>	Раствор 6 Ca <sup>2+</sup> - ионы	
Открытие Ca <sup>2+</sup> (раствор 6)	(NH <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> C <sub>2</sub> O <sub>4</sub> (при нагревании)		Осадок 6 ↓CaC <sub>2</sub> O <sub>4</sub>		

### 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<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, этиловый спирт и перемешивают. Смесь нагревают на водяной бане, центрифугируют и промывают водой, к которой прибавлено несколько капель серной кислоты.

Осадок 1: BaSO<sub>4</sub>, SrSO<sub>4</sub>, CaSO<sub>4</sub>

Раствор 1: не исследуют

2. *Перевод сульфатов катионов II группы в карбонаты.* В фарфоровую чашку помещают осадок 1 и приливают 2-3 см<sup>3</sup> Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> (конц.), нагревают смесь почти до кипения и затем сливают раствор с осадка. К оставшемуся осадку вновь добавляют 2-3 см<sup>3</sup> Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> (конц.) и вновь нагревают смесь. Эту операцию повторяют до тех пор, пока сливаемый раствор не перестанет давать реакцию на SO<sub>4</sub><sup>2-</sup> (то есть от прибавления к отдельной пробе раствора BaCl<sub>2</sub> и HCl при pH ≈ 3 перестанет образовываться осадок). Осадок карбонатов отделяют центрифугированием и промывают водой.

Осадок 2: BaCO<sub>3</sub>, SrCO<sub>3</sub>, CaCO<sub>3</sub>

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.

Осадок 3: BaCO<sub>3</sub>, SrCO<sub>3</sub>, CaCO<sub>3</sub>

Раствор 3: Ba<sup>2+</sup>, Sr<sup>2+</sup>, Ca<sup>2+</sup>



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:  $Sr^{2+}$ ,  $Ca^{2+}$ ,  $Cr_2O_7^{2-}$

5. *Удаление  $Cr_2O_7^{2-}$* . 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? Попробуйте изобразить его схему.

### III Аналитическая группа катионов

К III аналитической группе катионов относятся ионы  $\text{Al}^{3+}$ ,  $\text{Sn}^{2+}$ ,  $\text{Cr}^{3+}$ ,  $\text{Zn}^{2+}$ , образующие труднорастворимые гидроксиды, обладающие амфолитными свойствами.

Групповым реагентом на катионы III группы является 2 М раствор  $\text{NaOH}$ , который без избытка даёт аморфные осадки гидроксидов белого цвета  $\text{Al}(\text{OH})_3$ ,  $\text{Zn}(\text{OH})_2$ ,  $\text{Sn}(\text{OH})_2$  и зеленоватый осадок  $\text{Cr}(\text{OH})_3$ . При введении избытка  $\text{NaOH}$  и нагревании в присутствии  $\text{H}_2\text{O}_2$  (или  $\text{Na}_2\text{O}_2$ ) осадки гидроксидов катионов III группы растворяются, образуя соответственно ионы:  $[\text{Al}(\text{OH})_6]^{3-}$ ,  $[\text{Zn}(\text{OH})_4]^{2-}$ ,  $[\text{Sn}(\text{OH})_6]^{2-}$  и  $\text{CrO}_4^{2-}$ .

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	$\text{Zn}^{2+}$	$\text{Al}^{3+}$	$\text{Cr}^{3+}$	$\text{Sn}^{2+}$
1. $\text{NaOH}$ или $\text{KOH}$ без избытка	$\downarrow \text{Zn}(\text{OH})_2$ белый осадок, растворим в кислотах и щелочах	$\downarrow \text{Al}(\text{OH})_3$ белый осадок, растворим в кислотах и щелочах	$\downarrow \text{Cr}(\text{OH})_3$ зеленоватый осадок, растворим в кислотах и	$\downarrow \text{Sn}(\text{OH})_2$ белый осадок, растворим в кислотах и щелочах

			щелочах	
2. <b>NaOH</b> или <b>KOH</b> в избытке при нагревании	$[\text{Zn}(\text{OH})_4]^{2-}$ бесцветный рас- твор	$[\text{Al}(\text{OH})_6]^{3-}$ бесцветный раствор	<b>CrO<sub>2</sub></b> рас- твор зелё- ного цвета	$[\text{Sn}(\text{OH})_4]^{2-}$ бесцветный раствор
3. <b>H<sub>2</sub>O<sub>2</sub></b> в щелочной среде при нагревании	$[\text{Zn}(\text{OH})_4]^{2-}$ бесцветный раствор	$[\text{Al}(\text{OH})_6]^{3-}$ бесцветный раствор	<b>CrO<sub>4</sub></b> рас- твор жёл- того цвета	$[\text{Sn}(\text{OH})_6]^{2-}$ бесцветный прозрачный раствор
4. <b>NH<sub>4</sub>OH</b> без избытка	$\downarrow \text{Zn}(\text{OH})_2$ белый осадок	$\downarrow \text{Al}(\text{OH})_3$ белый осадок	$\downarrow \text{Cr}(\text{OH})_3$ зеленоватый осадок	$\downarrow \text{Sn}(\text{OH})_2$ белый осадок
5. <b>NH<sub>4</sub>OH</b> в избытке	$[\text{Zn}(\text{NH}_3)_6]^{2+}$ бесцветный рас- твор	$\downarrow \text{Al}(\text{OH})_3$ белый осадок	$\downarrow \text{Cr}(\text{OH})_3$ зеленоватый осадок	$\downarrow \text{Sn}(\text{OH})_2$ белый осадок
6. <b>Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub></b> , <b>K<sub>2</sub>CO<sub>3</sub></b> или <b>(NH<sub>4</sub>)<sub>2</sub>CO<sub>3</sub></b>	$\downarrow \text{Zn}_2(\text{OH})_2\text{CO}_3$ белый осадок ос- новного карбона- та	$\downarrow \text{Al}(\text{OH})_3$ белый осадок	$\downarrow \text{Cr}(\text{OH})_3$ зеленоватый осадок	$\downarrow \text{Sn}_2(\text{OH})_2\text{CO}_3$ белый осадок основного карбо- ната
7. <b>K<sub>4</sub>[Fe(CN)<sub>6</sub>]</b>	<b>K<sub>2</sub>Zn<sub>3</sub>[Fe(CN)<sub>6</sub>]<sub>2</sub></b> белый осадок	—	—	—
8. Окисли- тели в кислой сре- де: <b>Na<sub>2</sub>S<sub>2</sub>O<sub>8</sub></b> в среде <b>H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub></b>	—	—	<b>Cr<sub>2</sub>O<sub>7</sub></b> рас- твор оранжевого цвета	—
9. <b>Hg<sub>2</sub>(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub></b>	—	—	—	$\downarrow \text{Hg}_2\text{Cl}_2$ белый осадок,

				чернеющий со временем
10. Дити- зон на фильтроваль- ной 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 дифенил-

базоном (дитизоном), который с ионами  $Zn^{2+}$  образует внутрикомплексную соль, окрашенную в малиново-красный цвет.

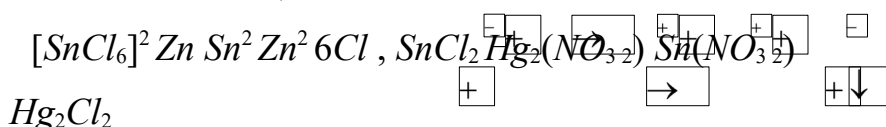
На фильтровальную бумагу наносят каплю щелочного раствора соли цинка. Затем влажное пятно обводят по периферии капилляром с раствором

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:



белый осадок



### 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:  $[Al(OH)_6]^{3-}$ ,  $[Zn(OH)_4]^{2-}$ ,  $[Sn(OH)_6]^{2-}$  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  $Al(OH)_3$ ,  $Sn(OH)_4$  отделяют центрифугу-

гированием.

Осадок 1:  $\text{Al}(\text{OH})_3, \text{Sn}(\text{OH})_4$  Раствор 2:  $[\text{Zn}(\text{NH}_3)_4]^{2+}$ ,  
 $\text{CrO}_4^{2-}$ . *Открытие  $\text{Al}^{3+}$ -ионов.* Осадок 1 растворяют в 2 М растворе  
 $\text{HCl}$ .

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

Раствор 3 делят на две части. В первой части раствора открывают  $\text{Al}^{3+}$ -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  $\text{NH}_4\text{OH}$  до появления запаха и 2-3 капли раствора  $(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$ . Красные хлопья «алюминиевого лака» доказывают присутствие  $\text{Al}^{3+}$ -ионов.

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

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

5. *Отделение  $\text{Zn}^{2+}$ -ионов в виде гидрокарбонатов и открытие  $\text{Zn}^{2+}$ -ионов.* Раствор 2 нагревают с концентрированным раствором  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  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:  $\text{CrO}_4^{2-}$

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

6. *Открытие  $\text{Cr}^{3+}$ -ионов.*  $\text{Cr}^{3+}$ -ионы открывают в растворе 5 действием персульфата натрия в сернокислой среде в присутствии 1-2 капель раствора  $\text{Ag}^+$  (катализатор). В присутствии  $\text{Cr}^{3+}$ -ионов в смеси при нагре-

вании раствор приобретает жёлто-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	$\text{Zn}^{2+}$ , $\text{Al}^{3+}$ , $\text{Cr}^{3+}$ , $\text{Sn}^{2+}$ - ионы	
Получение гидроксидов катионов III группы и их растворение в избыточном количестве <b>NaOH</b>	<b>NaOH + H<sub>2</sub>O<sub>2</sub></b> (при нагревании)	Раствор 1 <b>AlO<sub>2</sub><sup>-</sup>, CrO<sub>4</sub><sup>2-</sup>, SnO<sub>3</sub><sup>2-</sup>, ZnO<sub>2</sub><sup>2-</sup> - ионы</b>	
Осаждение $\text{Al}^{3+}$ , $\text{Sn}^{2+}$ - ионов в виде гидроксидов (раствор 1)	<b>NH<sub>4</sub>Cl</b> (при нагревании)	Осадок 1 ↓ <b>Al(OH)<sub>3</sub></b> , ↓ <b>Sn(OH)<sub>4</sub></b>	Раствор 2 <b>[Zn(NH<sub>3</sub>)<sub>4</sub>]<sup>2+</sup></b> , <b>CrO<sub>4</sub><sup>2-</sup></b>
Растворение осадка 1	<b>HCl</b>	Раствор 3 <b>Al<sup>3+</sup></b> , <b>[SnCl<sub>6</sub>]<sup>2-</sup></b> - ионы	—
Открытие $\text{Al}^{3+}$ -ионов (раствор 3)	<b>Алюминон</b>	Осадок 2 красные хлопья алюминиевого лака	—
Перевод $\text{Sn}^{4+}$ в $\text{Sn}^{2+}$	<b>Zn</b> мет. (кипячение)	Раствор 4 <b>Sn<sup>2+</sup></b> - ионы	—
Открытие $\text{Sn}^{2+}$ -ионов (раствор 4)	<b>Hg<sub>2</sub>(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub></b>	Осадок 3 ↓ <b>Hg<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub></b> , чернеющий на воздухе	—
Осаждение $\text{Zn}^{2+}$ - ионов в виде оксикарбонатов (раствор 2)	<b>Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub></b> (при нагревании)	Осадок 4 ↓ <b>Zn<sub>2</sub>(OH)<sub>2</sub>CO<sub>3</sub></b> белый осадок	Раствор 5 <b>CrO<sub>4</sub><sup>2-</sup></b>

Растворение осадка оксикарбонатов <b>Zn</b> (осадок 4) и открытие <b>Zn<sup>2+</sup></b> (раствор 5)	дитизон, капельная реакция	образование мамино-во-красного кольца	—
Открытие <b>Cr<sup>3+</sup></b> -ионов (раствор 5)	<b>Na<sub>2</sub>S<sub>2</sub>O<sub>8</sub></b> в <b>H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub></b> – среде	<b>Cr<sub>2</sub>O<sub>7</sub><sup>2-</sup></b> - оранжево-жёлтое 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<sub>2</sub>O<sub>2</sub>)?

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.

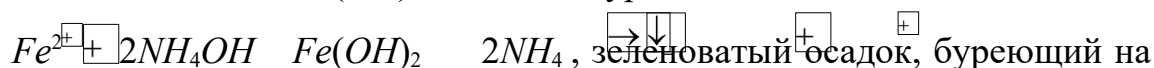
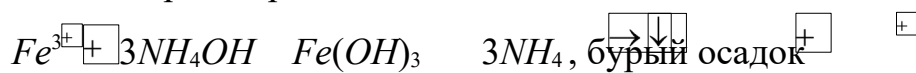
3. Как реагирует ион Cr<sup>3+</sup> с персульфатом натрия в кислой среде? Какие видимые глазом изменения при этом происходят? Напишите молекулярное и ионно-молекулярное уравнения реакции.

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

### IV Аналитическая группа катионов

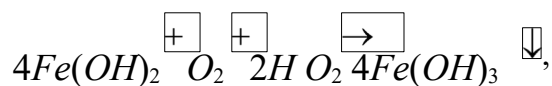
К IV аналитической группе катионов относятся катионы Fe<sup>3+</sup>, Fe<sup>2+</sup>, Mn<sup>2+</sup>, Mg<sup>2+</sup>, образующие труднорастворимые гидроксиды.

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

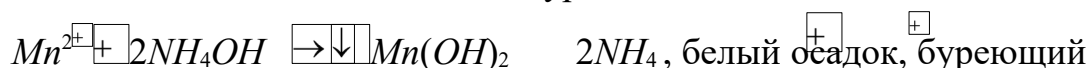


воздухе

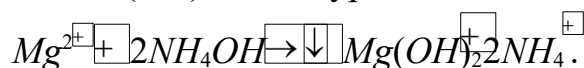




бурый осадок



на воздухе



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  $\text{Fe}^{3+}$  и  $\text{Fe}^{2+}$ . Окрашенными являются гидроксиды  $\text{Fe}^{3+}$  и  $\text{Fe}^{2+}$ ;  $\text{Mn}^{4+}$ ; фосфаты, сульфиды, гексацианоферраты  $\text{Fe}^{3+}$  и  $\text{Fe}^{2+}$ ; соединения марганца высших степеней окисления ( $\text{Mn}^{4+}$  - бурые,  $\text{MnO}_4^{2-}$  - зелёные и  $\text{MnO}_4^-$  - розовые).

Соединения  $\text{Fe}^{2+}$  способны к окислению, соединения  $\text{Fe}^{3+}$  - к восстановлению,  $\text{Mn}^{2+}$ - ионы способны окисляться как в кислой, так и в щелочной или нейтральной средах с образованием  $\text{MnO}_4^-$ ,  $\text{MnO}_4^{2-}$  и  $\text{MnO}(\text{OH})_2 \downarrow$ .

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

Таблица 2.7 – Качественные реакции катионов IV аналитической группы

Реагент	Mg <sup>2+</sup>	Mn <sup>2+</sup>	Fe <sup>3+</sup>	Fe <sup>2+</sup>
NaOH или KOH	↓Mg(OH) <sub>2</sub> белый аморфный осадок, растворим в избытке NH <sub>4</sub> OH	↓Mn(OH) <sub>2</sub> белый, буряющий на воздухе осадок, с образованием	↓Fe(OH) <sub>3</sub> красно-бурый осадок	↓Fe(OH) <sub>2</sub> зеленоватый, буряющий на воздухе, с образованием

		MnO(OH) <sub>2</sub>		Fe(OH) <sub>3</sub>
Водный раствор NH <sub>4</sub> OH	↓Mg(OH) <sub>2</sub>	↓Mn(OH) <sub>2</sub>	↓Fe(OH) <sub>3</sub>	↓Fe(OH) <sub>2</sub>
Na <sub>2</sub> CO <sub>3</sub> или K <sub>2</sub> CO <sub>3</sub>	↓(MgOH) <sub>2</sub> CO <sub>3</sub> белый осадок, растворим в кислотах и солях аммония	↓MnCO <sub>3</sub> белый осадок	Fe(OH) <sub>3</sub> красновато-бурый осадок	FeCO <sub>3</sub> белый, бурящий на воздухе с образованием Fe(OH) <sub>3</sub>
Na <sub>2</sub> HPO <sub>4</sub> (NH <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> HPO <sub>4</sub> (в NH <sub>4</sub> OH + NH <sub>4</sub> Cl)	↓MgNH <sub>4</sub> PO <sub>4</sub> белый, кристаллический осадок	↓Mn <sub>3</sub> (PO <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> белый осадок, растворим в CH <sub>3</sub> COOH	↓FePO <sub>4</sub> бледно-желтый осадок, не растворим в CH <sub>3</sub> COOH	—
Окисление и восстановление (PbO <sub>2</sub> , Na <sub>2</sub> S <sub>2</sub> O <sub>8</sub> , KJ, HNO <sub>3</sub> )	—	↓MnO <sub>4</sub> <sup>-</sup> розово-фиолетовое окрашивание раствора	KJ Fe <sup>3+</sup> → Fe <sup>2+</sup>	HNO <sub>3</sub> Fe <sup>2+</sup> → Fe <sup>3+</sup>
K <sub>4</sub> [Fe(CN) <sub>6</sub> ]	—	—	Fe <sub>4</sub> [Fe(CN) <sub>6</sub> ] <sub>3</sub> синий осадок (берлинская лазурь)	Fe <sub>2</sub> [Fe(CN) <sub>6</sub> ] белый осадок, синеющий на воздухе
KCNS	—	—	[Fe(CNS) <sub>6</sub> ] <sup>3-</sup> раствор кровавокрасного цвета	—
K <sub>3</sub> [Fe(CN) <sub>6</sub> ]	—	—	раствор темного бурого цвета	Fe <sub>4</sub> [Fe(CN) <sub>6</sub> ] синий осадок турнбуллевой сини

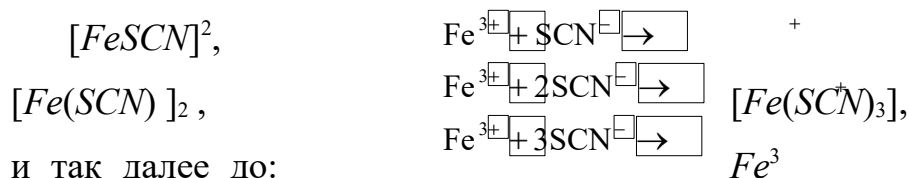
Диметилглио к- сим	—	—	—	комплексная соль крас- ного цвета
--------------------------	---	---	---	---

Из данных таблицы 2.7. следует, что:

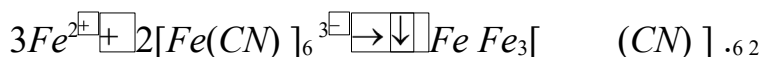
1) катион  $Fe^{3+}$  обнаруживают двумя специфическими реакциями: — по образованию тёмно-синего осадка (берлинской лазури) при действии на  $Fe^{3+}$  - ионы раствором гексацианоферрата (II) калия



— 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:



2) реакцией  $6SCN^- \rightarrow [Fe(SCN)_6]^{3-}$  обнаружения  $Fe^{2+}$  - ионов является образование синего осадка (турбуллевой сини –  $Fe_3[Fe(CN)_6]$ ) при действии раствора гексацианоферрата (III) калия  $K_3[Fe(CN)_6]$ :



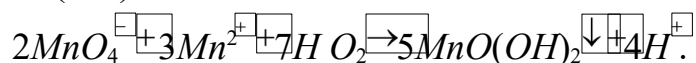
Обнаружению катионов  $Fe^{3+}$  - и  $Fe^{2+}$  по указанным реакциям другие катионы не мешают, поэтому  $Fe^{3+}$  и  $Fe^{2+}$  открывают в отдельной пробе исследуемого раствора перед систематическим ходом анализа. Эта операция является необходимой, поскольку  $Fe^{2+}$  -ионы способны быстро окисляться 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 твердый  $PbO_2$ . 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 ( $pH \approx 9$ ). 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) ка-



Таблица 2.8 – Схема систематического хода анализа катионов IV аналитической группы

Операции	Реактивы	Fe <sup>2+</sup> , Fe <sup>3+</sup> , Mn <sup>2+</sup> , Mg <sup>2+</sup>	
Отделение гидроксидов катионов IV группы	NaOH + H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> при кипячении	Осадок 1 Fe(OH) <sub>3</sub> , H <sub>2</sub> MnO <sub>3</sub> , Mg(OH) <sub>2</sub>	Раствор 1 не исследуется
Частичное растворение осадка 1	HNO <sub>3</sub>	Осадок 2 H <sub>2</sub> MnO <sub>3</sub>	Раствор 2 Fe <sup>3+</sup> , Mg <sup>2+</sup>
Отделение Fe <sup>3+</sup> от Mg <sup>2+</sup>	NH <sub>4</sub> OH + NH <sub>4</sub> Cl	Осадок 3 Fe(OH) <sub>3</sub>	Раствор 3 Mg <sup>2+</sup> - ионы
Открытие Mg <sup>2+</sup> иона	Na <sub>2</sub> HPO <sub>4</sub>	Выпадают белые кристаллы MgNH <sub>4</sub> PO <sub>4</sub>	
Растворение H <sub>2</sub> MnO <sub>3</sub>	HNO <sub>3</sub> + H <sub>2</sub> O <sub>2</sub>		Раствор 4 Mn <sup>2+</sup> - ионы
Открытие Mn <sup>2+</sup> ионов	Na <sub>2</sub> S <sub>2</sub> O <sub>8</sub> + H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> +Ag <sup>+</sup>	MnO <sub>4</sub> <sup>-</sup> - красное фиолетовое окрашивание	

#### Вопросы для обсуждения

- Какие соли катионов четвертой аналитической группы растворимы; нерастворимы? Назовите окрашенные соединения катионов Fe<sup>2+</sup>, Fe<sup>3+</sup>, Mn<sup>4+</sup>, Mn<sup>6+</sup> и Mn<sup>7+</sup>.
- Почему белый осадок Fe(OH)<sub>2</sub> на воздухе быстро превращается в бурый? Напишите уравнение соответствующей реакции.
- Какие качественные реакции для катионов Fe<sup>2+</sup> и Fe<sup>3+</sup> наиболее специфичны? Запишите уравнения этих реакций и назовите полученные соединения.
- Почему при действии на бесцветные растворы катиона Mn<sup>2+</sup> 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? Попытайтесь создать блок-схему последовательного разделения катионов этой смеси.

### 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 из-

бытке  $NH_4OH$  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:



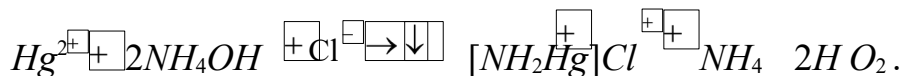
синий осадок



зелёный осадок



зеленоватый осадок



белый осадок

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

$CoOHCl \begin{matrix} \boxed{+} \\ \boxed{+} \end{matrix} NH_4OH \begin{matrix} \boxed{+} \\ \boxed{-} \\ \boxed{+} \end{matrix} [Co NH(\overset{\boxed{+}}{\underset{\boxed{-}}{3}})]^2 \begin{matrix} \boxed{+} \\ \boxed{+} \end{matrix} 2OH \begin{matrix} \boxed{-} \\ \boxed{+} \end{matrix} NH_4 \begin{matrix} \boxed{-} \\ \boxed{+} \end{matrix} Cl \begin{matrix} \boxed{-} \\ \boxed{+} \end{matrix} \begin{matrix} \boxed{+} \\ \boxed{+} \end{matrix} 6H_2O_2$ , компл. соединение грязно-жёлтого цвета

$(NiOH)_2SO_4 \begin{matrix} \boxed{+} \\ \boxed{+} \end{matrix} 12NH_4OH \begin{matrix} \boxed{+} \\ \boxed{-} \\ \boxed{+} \end{matrix} + 2[Ni NH(\overset{\boxed{+}}{\underset{\boxed{-}}{3}})]^2 \begin{matrix} \boxed{+} \\ \boxed{+} \end{matrix} 2OH \begin{matrix} \boxed{-} \\ \boxed{+} \end{matrix} SO_4 \begin{matrix} \boxed{-} \\ \boxed{+} \end{matrix} \begin{matrix} \boxed{+} \\ \boxed{+} \end{matrix} 12H_2O_2$ , компл. соединение синего цвета

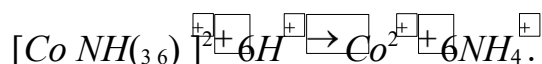
$(CuOH)_2SO_4 \cdot 8NH_4OH + 2[CuNH(3_4)]^2 SO_4 \cdot 2OH \cdot 8H_2O$ , компл. со-  
единение синего цвета



бесцветное компл. соединение  $[NH_2Hg]Cl \cdot 3NH_4OH + [Hg(NH_3)_4]^{2+} 3H_2O \cdot Cl^-$ .

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 приведен в табл. 2.9.

Из данных, представленных в таблице 2.9, следует, что:

- 1) качественными реакциями обнаружения  $Co^{2+}$  - ионов являются:
  - образование желтого 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 объемистого красно-бурого осадка внутрикомплексной соли с  $\alpha$ -нитрозо- $\beta$ -нафтолом при нагревании:

Таблица 2.9 – Аналитические реакции катионов V аналитической группы

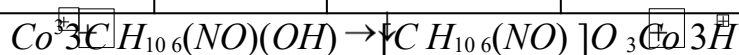
Реагент	$Co^{2+}$	$Ni^{2+}$	$Cu^{2+}$	$Cd^{2+}$	$Hg^{2+}$
---------	-----------	-----------	-----------	-----------	-----------



1. <b>NaOH</b> или <b>KOH</b> без избытка	<b>CoOHCl</b> ↓ синий осадок	<b>Ni(OH)<sub>2</sub></b> зеленый осадок	<b>Cu(OH)<sub>2</sub></b> ↓ голубой осадок	<b>Cd(OH)<sub>2</sub></b> белый осадок	<b>HgO</b> ↓ желтый осадок
2. <b>NaOH</b> или <b>KOH</b> в избытке	<b>Co(OH)<sub>2</sub></b> розовый, буряющий на воздухе	<b>Ni(OH)<sub>2</sub></b> зеленый осадок	при нагревании <b>CuO</b> черный	<b>Cd(OH)<sub>2</sub></b> белый осадок	<b>HgO</b> ↓ желтый осадок
3. <b>NH<sub>4</sub>OH</b> без избытка	<b>CoOHCl</b> синий осадок основной соли	<b>(NiOH)<sub>2</sub>S</b> <b>O<sub>4</sub></b> зеленый осадок	<b>(CuOH)<sub>2</sub>SO<sub>4</sub></b> зеленоватый осадок	<b>Cd(OH)<sub>2</sub></b> белый осадок	<b>[NH<sub>2</sub>Hg]Cl</b> белый осадок
4. <b>NH<sub>4</sub>OH</b> в избытке при нагревании <b>NH<sub>3</sub></b>	<b>[Co(NH<sub>3</sub>)<sub>6</sub>]<sup>2+</sup></b> компл. соединение грязножелтого цвета	<b>[Ni(NH<sub>3</sub>)<sub>6</sub>]<sup>2+</sup></b> компл. соединение синего цвета	<b>[Cu(NH<sub>3</sub>)<sub>4</sub>]<sup>2+</sup></b> компл. соединение яркосинего цвета	<b>[Cd(NH<sub>3</sub>)<sub>4</sub>]<sup>2+</sup></b> бесцветное компл. соединение	<b>[Hg(NH<sub>3</sub>)<sub>4</sub>]<sup>2+</sup></b> бесцветное компл. соединение
5. <b>Na<sub>2</sub>HPO<sub>4</sub></b>	<b>Co<sub>3</sub>(PO<sub>4</sub>)<sub>2</sub></b> фиолетовый, растворим в кислотах	<b>Ni(OH)<sub>2</sub></b> зеленый растворим в кислотах	—	—	—

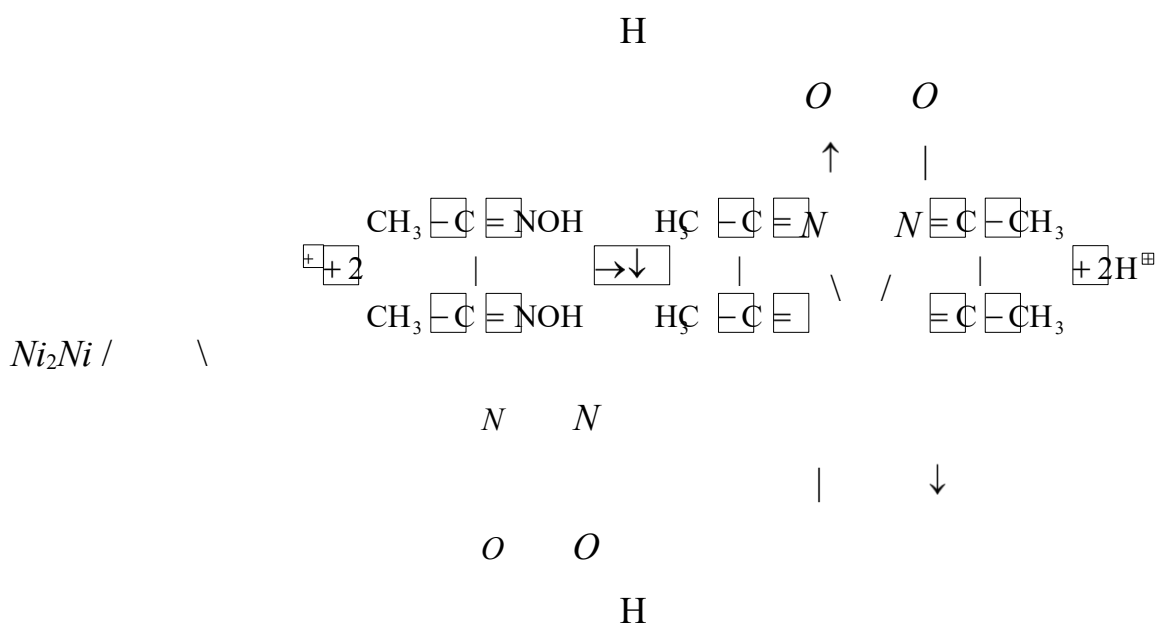
6. $K_4[Fe(CN)_6]$ гексацианоферрат (II) калия	$Co_2[Fe(CN)_6]$ ↓ зеленоватый	$Ni_2[Fe(CN)_6]$ ↓ желтозеленый	$Cu_2[Fe(CN)_6]$ ↓ краснокоричневый	$Cd_2[Fe(CN)_6]$ ↓ белый	$Hg_2[Fe(CN)_6]$ ↓ желтоватый
7. $Na_2S_2O_3$ тиосульфат натрия (при подкисл. и $t^0$ )	—	—	$Cu_2S + S$ ↓ темно-бурый	$[Cd(S_2O_3)_2]_{2\beta}$ ↓ 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. $\alpha$ -нитрозонафталин $\beta$ -нитрозонафталин $C_{10}H_6(NO)(OH)$	$[C_{10}H_6(NO)_3Co]$ ↓ красно-бурый	—	—	—	—
11. $(NH_4)_2S$	$CoS$ ↓ Черный	$NiS$ ↓ Черный	$CuS$ ↓ Черный	$CdS$ ↓ желтый	$HgS$ ↓ Черный
12. Диметилглиоксим в $NH_4OH$ среде	—	красный осадок, комплексной соли	—	—	—
13. $K[BiI_4]$	—	—	—	$BiI_3$ ↓ Черный осадок, исчез. при доб. KJ	—
14. KJ	—	—	—	—	$HgJ_2$ ↓

					оранжево-красный, растворим в избытке КJ
--	--	--	--	--	--



$\alpha$ -нитрозо- $\beta$ -нафтол      красно-бурый осадок

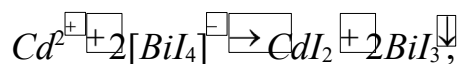
2) качественной реакцией обнаружения  $Ni^{2+}$  - ионов является образование ярко-красного осадка диметилглиоксимата никеля при взаимодействии  $Ni^{2+}$  - ионов с раствором диметилглиоксима:



3) качественной реакцией обнаружения  $Cu^{2+}$  - ионов является образование ярко-синего комплексного соединения  $[Cu(NH_3)_4]^{2+}$  – аммиаката меди при действии на соль  $Cu^{2+}$  избытка водного раствора  $NH_4OH$ ;

4) качественными реакциями обнаружения  $Cd^{2+}$  - ионов являются:

– образование ярко-жёлтого осадка  $CdS$  при добавлении к раствору, содержащему  $Cd^{2+}$  - ионы, 2 М раствора  $(NH_4)_2S$  в присутствии аммиачного буферного раствора ( $NH_4OH + NH_4Cl$ ); – образование чёрного осадка  $BiI_3$  при добавлении к раствору, содержащему  $Cd^{2+}$  - ионы, нескольких капель раствора  $K[BiI_4]$ :

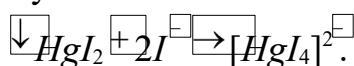


$CdI_2$   $CdI_2$   $Cd[CdI_4]$  бесцветное компл. соединение

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

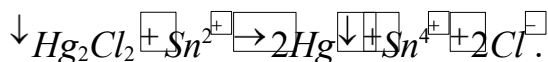
– образование оранжево-красного осадка  $HgI_2$  при действии  $KI$  на раствор, содержащий  $Hg^{2+}$  - ионы:  $Hg^{2+} + 2I^{-} \rightarrow HgI_2 \downarrow$

Нельзя добавлять избыток  $KI$ , поскольку осадок  $HgI_2$  растворяется в избытке реагента, образуя весьма устойчивый комплексный ион  $[HgI_4]^{-}$ :



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

$2HgCl_2 + Sn^{2+} \rightarrow Hg_2Cl_2 + Sn^{4+} + 2Cl^{-}$ , белый осадок, 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 см<sup>3</sup> раствора  $Na_2S_2O_3$ , нагревают.

Осадок 1:  $HgS$ ,  $CuS$ ,  $S$                       Раствор 1:  $Co^{2+}$ ,  $Ni^{2+}$ ,  $[Cd(S_2O_3)_2]^{2-}$ ,  $S^{2-}$

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 $Hg^{2+}$	$Na_2S_2O_3 + H_2SO_4$ (при нагревании)	Осадок 1 $\downarrow HgS, \downarrow CuS, S$	Раствор 1 $Co^{2+}$ , $Ni^{2+}$ , $[Cd(S_2O_3)_2]^{2-}$ , $S^{2-}$
Отделение	$HNO_3$	Осадок 2 $\downarrow HgS$ , $\downarrow S$	Раствор 2

<b>HgS</b> (осадок 1)	(при нагревании)		<b>Cu<sup>2+</sup></b> -ионы	
Открытие <b>Hg<sup>2+</sup></b> (осадок 2)	<b>HCl + H<sub>2</sub>O<sub>2</sub></b> (при нагревании) а) <b>SnCl<sub>2</sub></b> б) <b>KJ</b>	Раствор 3 <b>H<sub>2</sub>[HgCl<sub>4</sub>]</b> а) черн <sup>ый</sup> ↓ осадок Hg б) оранжево-красный <b>HgJ<sub>2</sub></b>		
Открытие <b>Cu<sup>2+</sup></b> (раствор 2)	<b>NH<sub>3</sub></b> (водный раствор)		Раствор 4 <b>[Cu(NH<sub>3</sub>)<sub>4</sub>]<sup>2+</sup></b> + -ионы	
Открытие <b>Co<sup>2+</sup></b> (раствор 1)	а) <b>KNO<sub>3</sub></b> + <b>+CH<sub>3</sub>COOH</b> б) α -нитрово-нафтол			а) ↓ <b>K<sub>3</sub>[Co(NO<sub>2</sub>)<sub>6</sub>]</b> желтого цвета б) осадок крас-нобурого цвета
Открытие <b>Ni<sup>2+</sup></b> (раствор 1)	Диметилгли-оксим			Диметилгли-оксимат никеля, осадок яркокрасного цвета
Открытие <b>Cd<sup>2+</sup></b> (раствор 1)	а) <b>K[BiJ<sub>4</sub>]</b> б) <b>(NH<sub>4</sub>)<sub>2</sub>S</b>			<b>BiJ<sub>4</sub></b> (черный) ↓ <b>CdS</b> (желтый)

2. *Отделение HgS.* Осадок 1 обрабатывают 3 М HNO<sub>3</sub>, нагревают до перехода в раствор Cu<sup>2+</sup> - ионов (раствор становится голубым).

Осадок 2: HgS, S

Раствор 2: Cu<sup>2+</sup> - ионы

3. *Открытие Hg<sup>2+</sup>- ионов.* Осадок 2 обрабатывают при нагревании смесью 2 М раствором HCl и 3% - ного H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> (1:3).

Раствор 3: [HgCl<sub>4</sub>]<sup>2-</sup> Ионы Hg<sup>2+</sup> открывают: действием SnCl<sub>2</sub> 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:  $[Cu(NH_3)_4]^{2+}$  - 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  $K_3[Co(NO_2)_6]$ .

Подтвердить наличие  $Co^{2+}$ - ионов можно реакцией с  $\alpha$ -нитрозо- $\beta$ -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 капель 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 капель 2 М  $NH_4OH$ , нескольких крупинок  $NH_4Cl$  и 2 М раствора  $(NH_4)_2S$ ; б) по образованию чёрного осадка  $BiI_3$  при добавлении к раствору 1 нескольких капель раствора  $K[BiI_4]$ . **Вопросы для обсуждения**

1. Какие соединения образуют катионы пятой аналитической группы срастворами 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)

$K_3[Co(NO_2)_6]$ ,  $[C H_{10} \quad _6(NO) ]O \quad _3Co$ , диметилглиоксимат никеля; 2)  $[Cu(NH_3)_4]^{2+}$ ; 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  $Cd^{2+}$ ?

### 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? Попробуйте предложить собственную версию алгоритма проведения анализа смеси катионов указанных групп.

### 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 осаждены 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:

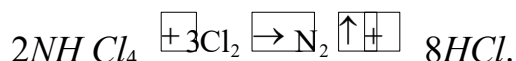


Таблица 2.11 – Качественные реакции катионов VI аналитической группы

Реагент	$K^+$	$Na^+$	$NH_4^+$
1. $NaHC_4H_4O_6$ – гидротартрат натрия	$KHC_4H_4O_6$ – белый кристаллический	–	$NH_4C_4H_4O_6$ – белый кристаллический
2. $Na_3[Co(NO_2)_6]$ – кобальтинитрит натрия	$K_2Na[Co(NO_2)_6]$ – желтый кристаллический	–	$(NH_4)_2Na[Co(NO_2)_6]$ – желтый кристаллический
3. $KH_2SbO_4$ – (на холоду)	–	$NaH_2SbO_4$ – белый	$HsbO_3$ – 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 $K_2[HgI_4] + KOH$	–	–	$[Hg_2ONH_2]I$ красноватый



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

1)  $\text{NH}_4^+$  - ионы обнаруживают действием щёлочи NaOH на исследуемый раствор при нагревании. При наличии  $\text{NH}_4^+$  - ионов из пробирки должен выделяться  $\text{NH}_3$ , который определяют: по запаху; по покраснению бумаги, смоченной в растворе фенолфталеина.

2)  $\text{Na}^+$  - ионы открывают реакцией окрашивания пламени, которое соли  $\text{Na}^+$  окрашивают в жёлтый цвет.

3)  $\text{K}^+$  - ионы открывают по образованию жёлтого кристаллического осадка  $\text{K}_3[\text{Co}(\text{NO}_2)_6]$  при действии на исследуемый раствор 2-3 каплями  $\text{Na}_3[\text{Co}(\text{NO}_2)_6]$  в уксуснокислой среде. Проведению этой реакции мешают  $\text{NH}_4^+$

- ионы, образующие с  $\text{Na}_3[\text{Co}(\text{NO}_2)_6]$  жёлтый осадок двойной соли  $(\text{NH}_4)_2\text{Na}[\text{Co}(\text{NO}_2)_6]$ . Поэтому  $\text{NH}_4^+$  - ионы следует удалять из исследуемого раствора перед открытием  $\text{K}^+$  - ионов. Удаление  $\text{NH}_4^+$  - ионов производят нагреванием исследуемого на  $\text{K}^+$  - 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  $\text{Na}^+$  - 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	$\text{K}^+, \text{Na}^+, \text{NH}_4^+$	
1. Открытие $\text{Na}^+$ -ионов	Окрашивание пламени	—	Желтая окраска пламени	Раствор 1 $\text{K}^+$ - ион

(отдельная часть пробы)			
2. Отделение и удаление $\text{NH}_4^+$ - ионов	Отделение и удаление $\text{NH}_4^+$ ионов	$\text{NaOH}$ при кипячении до исчезновения $\text{NH}_3 \uparrow$	Выделение $\text{NH}_3$ $\uparrow$
3. Открытие $\text{K}^+$ - ионов	Открытие $\text{K}^+$ -ионов (раствор 1)	$\text{Na}_3[\text{Co}(\text{NO}_2)_6] + \text{CH}_3\text{COOH}$	$\text{K}_3[\text{Co}(\text{NO}_2)_6]$ – желтый осадок

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

Пламя горелки в присутствии  $\text{Na}^+$  - ионов в растворе окрашивается в желтый цвет.

2. *Открытие и отделение  $\text{NH}_4^+$  - ионов.* В пробирку наливают 5-8 капель исследуемого раствора, добавляют 5 капель 2 М раствора  $\text{NaOH}$ , нагревают. При наличии в исследуемом растворе  $\text{NH}_4^+$  - ионов из пробирки должен выделяться  $\text{NH}_3$ . Его определяют: по запаху; по покраснению бумаги, смоченной в растворе фенолфталеина. При наличии  $\text{NH}_4^+$  - ионов исследуемый раствор следует нагревать до прекращения выделения аммиака.

3. *Открытие  $\text{K}^+$  - ионов.* После полного удаления  $\text{NH}_4^+$  - ионов в пробирку прибавляют 3-4 капли 2 М раствора  $\text{CH}_3\text{COOH}$  и 2-3 капли раствора  $\text{Na}_3[\text{Co}(\text{NO}_2)_6]$ . При наличии  $\text{K}^+$  - ионов выпадает желтый 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  $\text{NH}_4^+$ ,  $\text{Na}^+$  и  $\text{K}^+$ ? Приведите примеры.

4. Как выглядит алгоритм определения каждого из катионов  $\text{NH}_4^+$ ,  $\text{Na}^+$  и  $\text{K}^+$  при анализе их смеси?

### 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 pH раствора. В качестве групповых реагентов на анионы легко разлагаемых кислот используют также растворы кислот ( $\text{CH}_3\text{COOH}$ ,  $\text{HCl}$ ). 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.

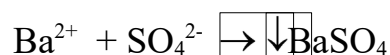
Согласно классификации, принятой в данном курсе, все анионы подразделяются на две аналитические группы:

– I группа - анионы, бариевые соли которых растворимы в воде:  $\text{Cl}^-$ ,  $\text{Br}^-$ ,  $\text{I}^-$ ,  $\text{S}^{2-}$ ,  $\text{NO}_3^-$ ,  $\text{NO}_2^-$  -ионы.

– II группа - анионы, бариевые соли которых малорастворимы в воде:  $\text{SO}_4^{2-}$ ,  $\text{SO}_3^{2-}$ ,  $\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$ ,  $\text{CO}_3^{2-}$ ,  $\text{PO}_4^{3-}$ ,  $\text{SiO}_3^{2-}$  - ионы.

*Действие солей бария.* Растворимые соли бария с анионами II группы образуют белые осадки:  $\text{BaSO}_4$ ,  $\text{BaSO}_3$ ,  $\text{BaS}_2\text{O}_3$ ,  $\text{Ba}_3(\text{PO}_4)_2$ ,  $\text{BaSiO}_3$  и т.п.

Например:

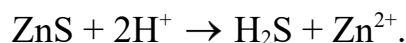


Сульфит, тиосульфат, карбонат, силикат бария разлагаются хлористо-водородной кислотой с выделением соответственно  $\text{SO}_2$ ,  $\text{SO}_2 + \text{S}$ ,  $\text{CO}_2$  и  $\text{H}_2\text{SiO}_3$ .

Сульфат бария практически ни в чем не растворим.

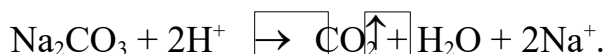
*Действие растворимых солей серебра.* Растворимые соли серебра с анионами I и II группы образуют белые осадки  $\text{Ag}_2\text{CO}_3$ ,  $\text{Ag}_2\text{SiO}_3$ ,  $\text{Ag}_2\text{SO}_4$ ,  $\text{AgCl}$ ,  $\text{Ag}_2\text{S}_2\text{O}_3$ ; желтые осадки  $\text{AgJ}$ ,  $\text{AgBr}$ ,  $\text{Ag}_3\text{PO}_4$ ; черный осадок -  $\text{Ag}_2\text{S}$ . Тиосульфат серебра переходит при стоянии в черный осадок  $\text{Ag}_2\text{S}$ , карбонат серебра постепенно чернеет, переходя в  $\text{Ag}_2\text{O}$ .

*Действие растворимых солей цинка.* Растворимые соли цинка образуют белые осадки  $\text{ZnS}$ ,  $(\text{ZnOH})_2\text{CO}_3$ ,  $\text{ZnSiO}_3$ ,  $\text{Zn}_3(\text{PO}_4)_2$ , растворимые в кислотах:

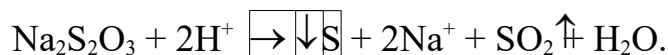


*Действие растворимых солей стронция.* Соли стронция образуют белые осадки состава  $\text{SrSiO}_3$ ,  $\text{SrSO}_3$ ,  $\text{Sr}_3(\text{PO}_4)_2$ ,  $\text{SrSO}_4$ . Все осадки, за исключением  $\text{SrSO}_4$ , растворимы в кислотах. Этим свойством  $\text{SrSO}_4$  пользуются для отделения  $\text{SO}_4^{2-}$  от других анионов II группы.

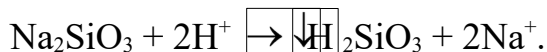
*Действие минеральных кислот.* При действии минеральных кислот на соли разлагающихся кислот, таких как  $\text{H}_2\text{CO}_3$ ,  $\text{H}_2\text{SO}_3$ , выделяются газы  $\text{CO}_2$  и  $\text{SO}_2$ :



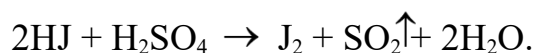
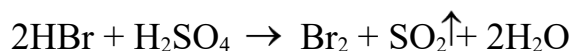
$\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$  под действием кислот разлагается:



Силикаты образуют осадок малорастворимой кремниевой кислоты:



Концентрированная серная кислота окисляет  $\text{HBr}$ ,  $\text{HJ}$ :



*Действие окислителей и восстановителей.* Сильные окислители окисляют все анионы I группы за исключением  $\text{NO}_3^-$  - ионов.

В зависимости от условий проведения реакции  $\text{Cl}^-$  - ионы могут окисляться до  $\text{Cl}_2$ ,  $\text{ClO}^-$ ,  $\text{ClO}_3^-$ ,  $\text{ClO}_4^-$  - ионов;  $\text{I}^-$  и  $\text{Br}^-$  - ионы до  $\text{I}_2$ ,  $\text{Br}_2$ , а также до  $\text{JO}_3^-$ ,  $\text{BrO}_3^-$  -ионов;  $\text{NO}_2^-$  - до  $\text{NO}_3^-$  - ионов;  $\text{S}^{2-}$  - ионы до  $\text{S}$ ,  $\text{SO}_2$  и  $\text{SO}_4^{2-}$  - ионов.

Нитрат - ионы восстанавливаются до  $\text{NO}_2$ ,  $\text{NO}$ ,  $\text{N}_2$ ,  $\text{NH}_3$ ,  $\text{NO}_2^-$  и  $\text{NH}_4^+$  - ионов;  $\text{NO}_2^-$  - ионы - до  $\text{NO}$ ,  $\text{N}_2$ ,  $\text{NH}_3$ .

Ионы  $\text{SiO}_3^{2-}$ ,  $\text{SO}_4^{2-}$ ,  $\text{CO}_3^{2-}$ ,  $\text{PO}_4^{3-}$  не способны к окислению.

Ионы  $\text{SO}_3^{2-}$ ,  $\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$ ,  $\text{SO}_4^{2-}$  - восстанавливаются сильными восстановителями. Ионы  $\text{CO}_3^{2-}$ ,  $\text{SiO}_3^{2-}$  не склонны к реакциям восстановления.

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.  $\text{CO}_3^{2-}$ ,  $\text{SO}_3^{2-}$ ,  $\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$  и  $\text{NO}_2^-$ .

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  $\text{H}_2\text{SO}_4$  и слегка встряхивают содержимое пробирки. Если выделения пузырьков газа не заметно, пробирку нагревают. Образование газов ( $\text{CO}_2$ ,  $\text{SO}_2$ ,  $\text{NO}_2$ ) указывает на возможность присутствия  $\text{CO}_3^{2-}$ ,  $\text{SO}_3^{2-}$ ,  $\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$  и  $\text{NO}_2^-$ .

При этом испытании следует по возможности установить состав выделяющихся газов, используя их характерные свойства: а)  $\text{CO}_2$  – бесцветный газ без запаха, вызывающий помутнение известковой воды (ее помутнение может быть вызвано также  $\text{SO}_2$ ) ; б)  $\text{SO}_2$  - газ с запахом горящей серы, вызывающий обесцвечивание разбавленных растворов  $\text{KMnO}_4$  и  $\text{I}_2$ ; в)  $\text{NO}_2$  - красно-бурый газ с характерным резким запахом; при пропускании его через раствор  $\text{KJ}$  выделяется свободный йод (проба с крахмалом).

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

*Проба на анионы II группы.* К 2 каплям нейтрального или слабощелочного раствора (pH 7-9) прибавляют 2-3 капли раствора  $\text{BaCl}_2$ . Образование осадка указывает на возможность присутствия ионов:  $\text{SO}_4^{2-}$ ,  $\text{SO}_3^{2-}$ ,  $\text{PO}_4^{3-}$ ,  $\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$ ,  $\text{CO}_3^{2-}$ .

Если осадка не образуется, то анион  $\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$  все же может присутствовать в растворе, так как он осаждается  $\text{Ba}^{2+}$  - 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  $\text{KMnO}_4$ . В отсутствие осадка нагревают раствор на водяной бане 1 мин. Выпадение бурого осадка  $\text{MnO}(\text{OH})_2$  указывает на наличие анионов-восстановителей ( $\text{SO}_3^{2-}$ ,  $\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$ ,  $\text{I}^-$  и др.).

Если предыдущее испытание показало присутствие восстановителей, другую порцию исследуемого раствора подкисляют  $\text{H}_2\text{SO}_4$  и прибавляют по каплям разбавленный раствор йода, окрашенный крахмалом в синий цвет. Обесцвечивание раствора указывает на присутствие  $\text{SO}_3^{2-}$ ,  $\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$ .

*Проба на присутствие анионов-окислителей.* К 2-3 каплям исследуемого раствора, подкисленного 2 М раствором  $\text{H}_2\text{SO}_4$ , прибавляют несколько капель бензола или хлороформа и 1-2 капли раствора  $\text{KI}$ .

Появление (при взбалтывании) фиолетовой окраски слоя растворителя указывает на присутствие анионов-окислителей ( $\text{NO}_2^-$ ,  $\text{IO}_3^-$  и др.).

Обнаружение некоторых анионов дробным методом из отдельных порций раствора

*Открытие и отделение S<sup>2-</sup> - ионов.* Нитропруссид натрия Na<sub>2</sub>[Fe(CN)<sub>5</sub>NO] дает с S<sup>2-</sup> - ионом характерную красно-фиолетовую окраску вследствие образования комплексного соединения Na<sub>4</sub>[Fe(CN)<sub>5</sub>NOS].

Если анион S<sup>2-</sup> открыт, к 5 каплям раствора добавьте немного водной суспензии CdCO<sub>3</sub> и взболтайте. Должен образоваться ярко-желтый осадок CdS. Отцентрифугируйте осадок и проверьте на полноту осаждения аниона S<sup>2-</sup> действием нитропруссид натрия. Центрифугат используется для обнаружения оставшихся ионов.

*Открытие SO<sub>4</sub><sup>2-</sup> -иона.* К 2-3 каплям исследуемого раствора, подкисленного HCl, прибавьте 5 капель 0.01 М раствора KMnO<sub>4</sub> и раствор BaCl<sub>2</sub>. Затем избыток KMnO<sub>4</sub> восстанавливают действием H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>, причем раствор обесцвечивается, а осадок окрашивается в розовый цвет, что служит доказательством присутствия в нем BaSO<sub>4</sub>, окрашенным соосажденным KMnO<sub>4</sub>. Этой реакцией нельзя пользоваться в присутствии анионов SO<sub>3</sub><sup>2-</sup>, S<sub>2</sub>O<sub>3</sub><sup>2-</sup>, т.к. они окисляются KMnO<sub>4</sub> до SO<sub>4</sub><sup>2-</sup> -иона.

*Открытие PO<sub>4</sub><sup>3-</sup>.* К 1-2 каплям раствора PO<sub>4</sub><sup>3-</sup> - иона прибавляют 8-10 капель молибденовой жидкости (раствор молибдата аммония (NH<sub>4</sub>)<sub>2</sub>MoO<sub>4</sub> в HNO<sub>3</sub>). Образуется характерный желтый кристаллический осадок фосфомолибдата аммония:

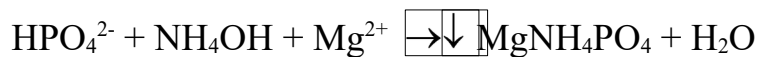


Осадок фосфомолибдата аммония растворяется в избытке фосфата, поэтому реагент необходимо добавлять в большом избытке.

Присутствие в растворе восстановителей (SO<sub>3</sub><sup>2-</sup>, S<sup>2-</sup>, S<sub>2</sub>O<sub>3</sub><sup>2-</sup>) мешает реакции, т.к. они восстанавливают Mo<sup>6+</sup> до молибденовой сини. В растворе также не должно быть больших количеств хлоридов.

Для окисления восстановителей и удаления части Cl<sup>-</sup> -ионов следует прокипятить 2-3 капли раствора с 2-3 каплями 6 М раствора HNO<sub>3</sub> и в полученном растворе проводить указанную реакцию.

Магнезиальная смесь, т.е. смесь MgCl<sub>2</sub> с NH<sub>4</sub>OH и NH<sub>4</sub>Cl выделяет белый кристаллический осадок MgNH<sub>4</sub>PO<sub>4</sub>:



*Открытие NO<sub>2</sub><sup>-</sup> -иона.* К 2-3 каплям исследуемого раствора подкисленного 2 М раствором H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> прибавить несколько капель бензола и 1-2 капли раствора КJ. Появление при взбалтывании окраски слоя растворителя указывает на присутствие NO<sub>2</sub><sup>-</sup> -иона.

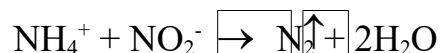
Эта реакция применима только в отсутствие в растворе других ионов-окислителей: MnO<sub>4</sub><sup>-</sup>, CrO<sub>4</sub><sup>2-</sup> и др.

В качестве проверочной реакции на присутствие NO<sub>2</sub><sup>-</sup> -иона может быть использована реакция образования двуокси азота (газа бурого цвета, образующегося в верхней части пробирки) при подкислении исследуемого раствора 2 М раствором H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>.

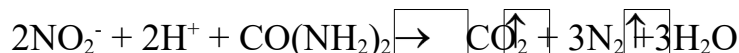
*Открытие NO<sub>3</sub><sup>-</sup> -иона.* Качественной реакцией обнаружения NO<sub>3</sub><sup>-</sup> -иона является капельная реакция с дифениламином. На тщательно вымытое и просушенное часовое стекло помещают 4-5 капель раствора дифениламина в концентрированной H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>. Вносят туда же на кончике стеклянной палочки очень немного исследуемого раствора NO<sub>3</sub><sup>-</sup> и перемешивают. В присутствии NO<sub>3</sub><sup>-</sup> иона появляется интенсивно синяя окраска вследствие окисления дифениламина образующейся HNO<sub>3</sub>.

Эту же реакцию дает NO<sub>2</sub><sup>-</sup> -ион, поэтому NO<sub>3</sub><sup>-</sup> -ион с дифениламином открывают только в отсутствии в растворе NO<sub>2</sub><sup>-</sup> -иона и других ионов-окислителей.

В случае если в растворе присутствует NO<sub>2</sub><sup>-</sup> -ион, его необходимо удалить перед открытием NO<sub>3</sub><sup>-</sup> -иона. Удаление NO<sub>2</sub><sup>-</sup> -иона достигается осторожным нагреванием раствора с твердым NH<sub>4</sub>Cl или (NH<sub>4</sub>)<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>:



Подобно солям аммония действует мочевины CO(NH<sub>2</sub>)<sub>2</sub> в кислой среде:



В 4 каплях раствора NO<sub>2</sub><sup>-</sup> - иона растворяют около 0.1 г мочевины; полученный раствор по каплям прибавляют к 2-4 каплям 2 М раствора H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>.



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  $\text{NO}_2^-$  иона реакцией с КЖ в присутствии крахмала, по окрашиванию раствора в ярко синий цвет.

Систематический ход анализа смеси анионов I аналитической группы

К I аналитической группе анионов относятся :  $\text{Cl}^-$ ,  $\text{Br}^-$ ,  $\text{I}^-$ ,  $\text{S}^{2-}$ ,  $\text{NO}_2^-$ ,  $\text{NO}_3^-$  ионы.

Обзор реакций I группы приведен в таблице 3.1.

Таблица 3.1 – Обзор реакций анионов I аналитической группы анионов

№ п/п	Реагент	$\text{Cl}^-$	$\text{Br}^-$	$\text{I}^-$	$\text{S}^{2-}$	$\text{NO}_2^-$	$\text{NO}_3^-$
1	$\text{BaCl}_2$	—	—	—	—	—	—
2	$\text{AgNO}_3$	$\text{AgCl}$ – белый осадок, нерастворим в кислотах, растворим в $\text{NH}_4\text{OH}$	$\text{AgBr}$ – желтый осадок, нерастворим в кислотах, растворим в $\text{NH}_4\text{OH}$	$\text{AgI}$ – желтый осадок, нерастворим в $\text{NH}_4\text{OH}$	$\text{Ag}_2\text{S}$ – черный осадок, растворим в $\text{HNO}_3$	$\text{AgNO}_2$ – белый осадок (из концентрированных растворов)	—
3	$\text{H}_2\text{SO}_4$ (разб.)	—	—	—	$\text{H}_2\text{S} \uparrow$	$\text{NO} \uparrow + \text{HNO}_3$ $2\text{NO} + \text{O}_2 \rightarrow 2\text{NO}_2$	—
4	$\text{H}_2\text{SO}_4$	$\text{HCl}$	$\text{HBr} + \text{Br}_2 + \text{SO}_2 \uparrow$	$\text{I}_2 + \text{SO}_2 \uparrow$	$\text{H}_2\text{S} \uparrow, \text{SO}_2 \uparrow$	$\text{NO} \uparrow, \text{NO}_2 \uparrow$	$\text{NO}_2 \uparrow$

	(конц.)						
5	<b>Pb(CH<sub>3</sub>COO)<sub>2</sub></b>	<b>PbCl<sub>2</sub></b> – белый, растворим в горячей воде, кислотах, щелочах	<b>PbBr<sub>2</sub></b> - белый, растворим в горячей воде, кислотах, щелочах	<b>PbBr<sub>2</sub></b> - белый, растворим в горячей воде, кислотах, щелочах	<b>PbS</b> – черный, растворим в <b>HNO<sub>3</sub></b>	–	–
6	Окислители ( <b>KMnO<sub>4</sub></b> , <b>CrO<sub>4</sub><sup>2-</sup></b> ), <b>Cl<sub>2</sub></b> - вода	<b>Cl<sub>2</sub></b> ↑, <b>ClO<sup>-</sup></b> , <b>ClO<sub>3</sub><sup>-</sup></b> , <b>ClO<sub>4</sub><sup>-</sup></b> ионы	<b>Br<sub>2</sub>, BrO<sup>-</sup></b> (красно-бурое бензольное кольцо), <b>BrO<sub>3</sub><sup>-</sup></b>	<b>I<sub>2</sub></b> (розово-фиолетовое бензольное кольцо), <b>IO<sub>3</sub><sup>-</sup></b>	<b>S</b> , <b>SO<sub>2</sub></b> , <b>SO<sub>4</sub><sup>2-</sup></b> - ион	<b>HNO<sub>3</sub></b>	–
7	Восстановители ( <b>KI</b> и др.)	–	–	–	–	<b>NO</b> , <b>N<sub>2</sub></b> , <b>NO<sub>2</sub></b>	<b>NO</b> , <b>N<sub>2</sub></b> , <b>N<sub>2</sub>O</b> - бурый газ, <b>NO<sub>2</sub><sup>-</sup></b> , <b>NO<sub>3</sub><sup>-</sup></b> ионы
8	Дифениламин + <b>H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub></b> (конц.)	<b>HCl</b>	<b>HBr</b> + <b>Br<sub>2</sub> + SO<sub>2</sub>↑</b>	<b>I<sub>2</sub> + SO<sub>2</sub>↑</b>	–	Синее окрашивание	Синее окрашивание
9	<b>Na<sub>2</sub>[Fe(CN)<sub>5</sub>NO]</b> - нитропруссид натрия	–	–	–	<b>Na<sub>4</sub>[Fe(CN)<sub>5</sub>NOS]</b> – комплекс-	–	–

					ное соедине- ние крас- но- фиоле- тового цвета		
1 0	<b>CdCO<sub>3</sub>-</b> суспензия	—	—	—	<b>CdS</b> – 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  $\text{NO}_2^-$ ,  $\text{S}^{2-}$  -ионов, а также ионов, образующих летучие продукты в кислой среде исключено, как и совместное присутствие анионов окислителей и восстановителей.

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

Если  $\text{S}^{2-}$  -ион открыт, его удаляют действием суспензии  $\text{CdCO}_3$  в виде CdS.

Осадок 1: CdS

Раствор 1:  $\text{Cl}^-$ ,  $\text{Br}^-$ ,  $\text{I}^-$ ,  $\text{NO}_2^-$ ,  $\text{NO}$

Таблица 3.2 – Схема систематического хода анализа смеси анионов I группы

Операции	Реагент	$\text{Cl}^-$ , $\text{Br}^-$ , $\text{J}^-$ , $\text{S}^{2-}$ , $\text{NO}_2^-$ , $\text{NO}_3^-$ - ионы	
Открытие и отделение ионов $\text{S}^{2-}$	<b>CdCO<sub>3</sub></b>	Осадок 1 CdS ↓	Раствор 1

2		(суспензия)		<b>Cl<sup>-</sup>, Br<sup>-</sup>, J<sup>-</sup>, NO<sub>2</sub><sup>-</sup>, NO<sub>3</sub><sup>-</sup> - ионы</b>
	Отделение Cl <sup>-</sup> , Br <sup>-</sup> , J <sup>-</sup> - ионов (раствор 1)	AgNO <sub>3</sub>	Осадок 2 ↓ AgCl, ↓AgBr, ↓AgJ	Раствор 2 NO <sub>2</sub> <sup>-</sup> , NO <sub>3</sub> <sup>-</sup> - ионы
	Отделение Cl <sup>-</sup> - ионов (осадок 2)	(NH <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> CO <sub>3</sub>	Осадок 3 ↓AgBr, ↓AgJ	Раствор 3 [Ag(NH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> ] <sup>+</sup> , Cl <sup>-</sup> - ионы
	Открытие Cl <sup>-</sup> - ионов (раствор 3)	KBr	Осадок 4 ↓ AgBr	Раствор 4 не исследуется
и	Перевод AgBr и AgJ в раствор (осадок 3)	Zn + H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	Осадок 5 ↓Zn, ↓Ag	Раствор 5 J <sup>-</sup> , Br <sup>-</sup> - ионы ↓ Раствор 6↓
	Открытие Br <sup>-</sup> и I <sup>-</sup> - ионов (раствор 5)	Cl <sub>2</sub> - вода + бензол	—	J <sub>2</sub> окрашивание бензольного кольца в фиолетово-розовый цвет Br <sub>2</sub> окрашивание бензольного кольца в красновато-бурый цвет

3. *Открытие и отделение NO<sub>2</sub><sup>-</sup> - иона.* Качественными реакциями обнаружения NO<sub>2</sub><sup>-</sup> - иона являются: образование окрашенного слоя бензола в присутствии NO<sub>2</sub><sup>-</sup> - появление бурого газа NO<sub>2</sub>, образующегося при подкислении исследуемого раствора 1 М раствором серной кислоты.

При обнаружении NO<sub>2</sub><sup>-</sup> - иона его необходимо удалить из-за мешающего влияния при открытии NO<sub>3</sub><sup>-</sup> - иона. Удаление NO<sub>2</sub><sup>-</sup> - иона производят обработкой исследуемого раствора твердой мочевиной (примерно 0.1 г) в 1 М растворе H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>.

4. *Открытие  $\text{NO}_3^-$  - иона.* Качественной реакцией обнаружения  $\text{NO}_3^-$  иона является капельная реакция с дифениламином в концентрированной  $\text{H}_2\text{SO}_4$ . В присутствии  $\text{NO}_3^-$  - иона появляется интенсивно синяя окраска вследствие окисления дифениламина образующейся  $\text{HNO}_3$ .

*Систематический анализ смеси  $\text{Cl}^-$ ,  $\text{Br}^-$ ,  $\text{I}^-$  -ионов.*

1. Раствор 1 подкисляют азотной кислотой, прибавляют несколько капель раствора  $\text{AgNO}_3$  и нагревают.

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

Раствор 2: не исследуют.

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

Осадок 3:  $\text{AgBr}, \text{AgI}$

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

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

4. *Перевод  $\text{AgBr}$  и  $\text{AgI}$  в раствор.* К промытому осадку 3 прибавить 5-6 капель воды, несколько капель 1 М раствора  $\text{H}_2\text{SO}_4$  и небольшой кусочек металлического цинка. Содержимое пробирки нагревать при постоянном перемешивании, после чего осадок отцентрифугировать и отбросить. Центрифугат исследовать на наличие  $\text{I}^-$  и  $\text{Br}^-$ .

Осадок 4:  $\text{Zn}, \text{Ag}$

Раствор 4:  $\text{I}^-$ ,  $\text{Br}^-$  - ионы

5. *Открытие  $\text{I}^-$ ,  $\text{Br}^-$  - ионов.* К нескольким каплям раствора 4 добавить 2-3 капли 1 М раствора  $\text{H}_2\text{SO}_4$ , несколько капель бензола. Затем прибавлять по 1 капле хлорную воду и хорошо взбалтывать содержимое пробирки. Сначала окисляются ионы  $\text{I}^-$  и бензольный слой окрасится в характерный для йода фиолетово-розовый цвет.

При дальнейшем прибавлении хлорной воды окраска исчезает вследствие окисления  $\text{I}_2$  в йодноватую кислоту  $\text{HIO}_3$ , после чего в присутствии в растворе  $\text{Br}^-$  появляется красновато-бурая окраска бензольного кольца.

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

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	$BaCl_2$	$BaSO_4$ – белый, нерастворим в кислотах	$BaS_2O_3$ – белый (из конц. растворов)	$BaSO_3$ – белый, растворим в кислотах	$BaCO_3$ – белый, растворим в кислотах	$BaPO_4$ – белый, растворим в кислотах	$BaSiO_3$ – белый, разлагаемый кислотами с образованием $\downarrow H_2SiO_3$
2	$AgNO_3$	$Ag_2SO_4$ – белый, (из конц. растворов)	$Ag_2S_2O_3$ – белый, постепенно чернеющий	$Ag_2SO_3$ – белый, растворим в кислотах	$Ag_2CO_3$ – белый, растворим в кислотах	$Ag_3PO_4$ – белый, растворим в кислотах	$\downarrow Ag_2SiO_3$ – белый, разлагаемый кислотами с образованием $\downarrow H_2SiO_3$
3	$SrCl_2$	$SrSO_4$	–	$SrSO_3$ – белый, растворим	$SrCO_3$ – белый, растворим	$\downarrow Sr_3(PO_4)_2$ – белый, растворим	$SrSiO_3$ – белый, разлага-

			рим в кислотах	рим в кислотах	кислотах	емый ки- слотами с образова- нием $\downarrow$ $\text{H}_2\text{SiO}_3$
4	$\text{H}_2\text{SO}_4$ (разб.)	—	$\text{SO}_2\uparrow + \text{S}\downarrow$	$\text{SO}_2\uparrow$	$\text{CO}_2\uparrow$	$\text{HPO}_4^{2-}$ , $\text{H}_2\text{PO}_4^-$ ионы $\downarrow$ $\text{H}_2\text{SiO}_3$ – белый, студени- стый осадок
5	$\text{H}_2\text{SO}_4$ (конц.)	—	$\text{SO}_2\uparrow$	$\text{SO}_2\uparrow$	$\text{CO}_2\uparrow$	$\text{H}_3\text{PO}_4$ $\downarrow$ $\text{H}_2\text{SiO}_3$
6	Окислители	—	$\text{S}\downarrow$ , $\text{SO}_6^{2-}$ , $\text{SO}_4^{2-}$ - ионы	$\text{SO}_4^{2-}$ - ионы	—	—
7	Восстанови- тели	$\text{SO}_2\uparrow$ , $\text{S}^{2-}$ ионы	$\text{S}\downarrow$ , $\text{S}^{2-}$ ионы	$\text{S}\downarrow$ , $\text{S}^{2-}$ ионы	—	—
8	$(\text{NH}_4)_2\text{MoO}_4$ в азотной кислоте	—	—	—	—	$\downarrow$ $(\text{NH}_4)_3$ $[\text{PMo}_{12}\text{O}_{40}]$ – желтый кристалличе- ский осадок
9	$\text{MgCl}_2$ в при- сутствии $\text{NH}_4\text{OH}$ в $\text{NH}_4\text{Cl}$	—	—	—	—	$\text{MgNH}_4\text{PO}_4$ – белый кри- сталлический 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 SO<sub>2</sub>, следовательно в растворе отсутствуют SO<sub>3</sub><sup>2-</sup>, S<sub>2</sub>O<sub>3</sub><sup>2-</sup>, CO<sub>3</sub><sup>2-</sup> - ионы.

*2.Обнаружение аниона PO<sub>4</sub><sup>3-</sup>.* Качественными реакциями обнаружения PO<sub>4</sub><sup>3-</sup> - иона являются: образование желтого кристаллического осадка фосфоромолибдата аммония при действии на исследуемый раствор молибдатом аммония в азотнокислой среде; образование белого кристаллического осадка MgNH<sub>4</sub>PO<sub>4</sub> при действии на исследуемый раствор Na<sub>2</sub>HPO<sub>4</sub> в присутствии NH<sub>4</sub>OH и NH<sub>4</sub>Cl.

*Таблица 3.4 – Схема систематического хода анализа смеси анионов II группы*

Операции	Реагент	SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup> , SO <sub>3</sub> <sup>2-</sup> , CO <sub>3</sub> <sup>2-</sup> , S <sub>2</sub> O <sub>3</sub> <sup>2-</sup> , PO <sub>4</sub> <sup>2-</sup> , SiO <sub>3</sub> <sup>2-</sup>	
Открытие SiO <sub>3</sub> <sup>2-</sup>	HCl (2M)	H <sub>2</sub> SiO <sub>3</sub>	
Открытие PO <sub>4</sub> <sup>3-</sup>	а) (NH <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> MoO <sub>4</sub> + HNO <sub>3</sub> б) Na <sub>2</sub> HPO <sub>4</sub> + NH <sub>4</sub> OH + NH <sub>4</sub> Cl	а) (NH <sub>4</sub> ) <sub>3</sub> [PM <sub>12</sub> O <sub>40</sub> ] желтый кристаллический осадок б) MgNH <sub>4</sub> PO <sub>4</sub> белый кристаллический осадок	
Открытие SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup>	KMnO <sub>4</sub> + BaCl <sub>2</sub> в HCl – среде	BaSO <sub>4</sub> розового цвета	
Осаждение ионов SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup> , SO <sub>3</sub> <sup>2-</sup> , CO <sub>3</sub> <sup>2-</sup> , SiO <sub>3</sub> <sup>2-</sup>	Sr(NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> насыщенный раствор	Осадок 1 ↓ SrCO <sub>3</sub> ↓ SrSiO <sub>3</sub> ↓ SrSO <sub>4</sub> , ↓ SrSO <sub>3</sub> ,	Раствор 1 S <sub>2</sub> O <sub>3</sub> <sup>2-</sup>



Открытие $S_2O_3^{2-}$ (раствор 1)	а) 2М НСІ б) $FeCl_3$	а) § белый или желтоватый осадок б) $Na[Fe(S_2O_3)_2]$ темно-фиолетовое окрашивание	
Открытие $SO_3^{2-}$ (осадок 1)	2М НСІ	$SO_2$ ↑ Обесцвечивание раствора $KMnO_4$	
Открытие $CO_3^{2-}$ (осадок 1)	2М НСІ	$CO_2$ ↑ 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 НСІ, 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  $BaSO_4$ .

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:  $\text{SrSO}_4$ ,  $\text{SrSiO}_3$ ,  $\text{SrCO}_3$ ,  $\text{SrSO}_3$

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  $\text{HCl}$  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  $\text{FeCl}_3$  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  $\text{Fe}^{3+}$  до  $\text{Fe}^{2+}$ .

3. *Открытие  $\text{SO}_3^{2-}$  - иона.* К части осадка 1 в пробирку прибавляют 2 М  $\text{HCl}$ , быстро закрывают пробкой с отводной трубкой, конец которой помещают в слабый раствор  $\text{KMnO}_4$ . Пробирку подогревают и пропускают выделяющийся газ через раствор  $\text{KMnO}_4$ . В качестве свидетеля в другую пробирку берут такой же объем раствора  $\text{KMnO}_4$ . Через 5 мин. сравнивают окраску раствора  $\text{KMnO}_4$  в обеих пробирках. Полное или частичное обесцвечивание раствора  $\text{KMnO}_4$  указывает на присутствие  $\text{SO}_3^{2-}$  - иона.

4. *Открытие  $\text{CO}_3^{2-}$  - иона.* В пробирку с осадком 1 добавляют несколько капель 3% - ного пероксида водорода (если были обнаружены анионывосстановители) и несколько капель 2 М раствора  $\text{HCl}$ . 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  $\text{CO}_3^{2-}$  - иона.

### Вопросы для обсуждения

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

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

3. Применяют ли реагенты окислители и восстановители при анализе-анионов? Как реагируют: 1)  $\text{SO}_2$  с растворами  $\text{KMnO}_4$  и  $\text{I}_2$ ; 2)  $\text{NO}_2$  с  $\text{KI}$ ? 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  $\text{AgCl}$  от  $\text{AgBr}$  и  $\text{AgI}$ ?
8. Какие предварительные исследования проводят при анализе смеси анионов второй группы?
9. Как реагируют: 1)  $\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$  с раствором  $\text{HCl}$ ? 2)  $\text{SO}_3^{2-}$  с  $\text{KMnO}_4$ ? Запишите уравнения реакций, используя ионно-электронный метод.
10. Какие анионы-восстановители мешают определению карбонат-иона?

### **АНАЛИЗ СУХОЙ СОЛИ**

Анализ сухой соли проводят в две стадии:

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

Предварительные испытания

*Предварительные испытания* позволяют:

- а) получить некоторые ориентировочные указания, позволяющие выбрать наиболее рациональный способ переведения 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 ( $\text{CrO}_4^{2-}$ ,  $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$ ,  $\text{MnO}_4^-$  и т.п.), а также цветных катионов ( $\text{Cr}^{3+}$ ,  $\text{Ni}^{2+}$ ,  $\text{Co}^{2+}$ ,  $\text{Cu}^{2+}$  и др.); б) синий цвет характерен для многих солей  $\text{Cu}^{2+}$ , соли  $\text{MnO}_4^-$  -розового цвета, соли  $\text{Ni}^{2+}$  - зеленого,  $\text{Fe}^{3+}$  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  $\text{HCl}$ ; в концентрированной  $\text{HCl}$ ; в разбавленной  $\text{HNO}_3$ ; в концентрированной  $\text{HNO}_3$ ; в царской водке.

*Проба на растворимость в воде.* К небольшой порции соли приливают 35  $\text{cm}^3$  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  $\text{cm}^3$  разбавленной 2 М  $\text{HCl}$  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 HNO<sub>3</sub>, затем – в концентрированной HNO<sub>3</sub> (при комнатной температуре и при нагревании). Если соль не растворилась в HNO<sub>3</sub>, применяют в качестве растворителя царскую водку.

Большинство нерастворимых в воде солей растворятся 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 HNO<sub>3</sub>, предпочтение следует отдать HNO<sub>3</sub>, 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 H<sub>2</sub>S, CO<sub>2</sub>, SO<sub>2</sub>, NO<sub>2</sub>, так как это позволяет сделать вывод о присутствии или отсутствии анионов: S<sup>2-</sup>, SO<sub>3</sub><sup>2-</sup>, CO<sub>3</sub><sup>2-</sup>, S<sub>2</sub>O<sub>3</sub><sup>2-</sup>, NO<sub>3</sub><sup>-</sup>.

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<sub>3</sub><sup>2-</sup>, S<sub>2</sub>O<sub>3</sub><sup>2-</sup>, NO<sub>2</sub><sup>-</sup> - ионы.

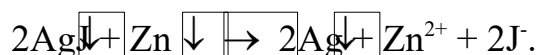
Если в растворе содержится только один катион, то по значению pH можно почти однозначно судить об отсутствии следующих катионов: pH=3 – Sn<sup>2+</sup>, Sn<sup>4+</sup>; pH 3 5 – Fe<sup>3+</sup>, Hg<sup>2+</sup>, Cr<sup>3+</sup>, Mg<sup>6+</sup>; pH=5 7 – Cu<sup>2+</sup>, Al<sup>3+</sup>, Zn<sup>2+</sup>,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

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<sub>3</sub> или царская водка, то растворение соли в кислоте проводят в фарфоровой чашке при нагревании. После чего осторожно, избегая прокаливания, смесь выпаривают почти досуха (под тягой). Затем приливают 25-30 капель воды, перемешивают раствор и переносят его в пробирку.

Иногда соль не удастся растворить даже в царской водке.

*Переведение в раствор солей, нерастворимых в кислотах.* К веществам, нерастворимым в кислотах, относятся: галогениды серебра AgCl, AgBr, AgJ; малорастворимые сульфаты BaSO<sub>4</sub>, SrSO<sub>4</sub>, CaSO<sub>4</sub>, PbSO<sub>4</sub>; некоторые силикаты.

Галогениды серебра переводятся в раствор следующим образом: AgCl растворяется в NH<sub>4</sub>OH с образованием комплексной соли [Ag(NH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>]Cl, разлагающейся при подкислении раствора азотной кислотой; AgBr и AgJ можно разложить, действуя на эти соли кусочком металлического цинка и H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> при нагревании, например:



Черный осадок металлического серебра растворяют при нагревании в 6 M растворе HNO<sub>3</sub> и затем обнаруживают Ag<sup>+</sup> специфическими реакциями.

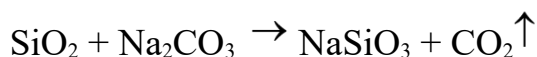
Анионы J<sup>-</sup> и Br<sup>-</sup> обнаруживают в полученном растворе при помощи хлорной воды.

Труднорастворимые сульфаты бария, стронция и кальция переводят в раствор многократным кипячением с насыщенным раствором Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>.

Малорастворимый сульфат PbSO<sub>4</sub> 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

$\text{Na}_2\text{CO}_3$  или  $\text{K}_2\text{CO}_3$ . При этом образуются растворимые силикаты натрия или калия:



Расплав после охлаждения обрабатывают 2 М  $\text{HCl}$ . Полученный раствор для перевода кремниевой кислоты в нерастворимое состояние 2-3 раза выпаривают досуха с концентрированной  $\text{HCl}$ . Остаток после последнего выпаривания нагревают с несколькими каплями концентрированной  $\text{HCl}$ , добавляют 20-30 капель воды и, отделив центрифугированием нерастворившуюся  $\text{H}_2\text{SiO}_3$ , 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  $\text{KMnO}_4 + \text{H}_2\text{SO}_4$ . Систематический ход анализа исследуемой соли

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

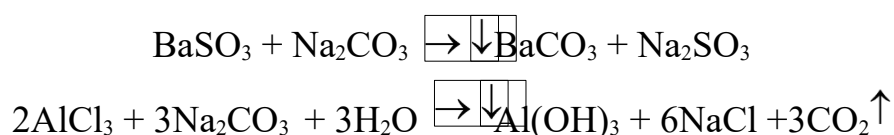
*Обнаружение катионов.* После предварительных испытаний и растворения вещества анализ начинают с обнаружения катионов.

Прежде всего, открывают катионы VI группы:  $\text{NH}_4^+$ ,  $\text{K}^+$ ,  $\text{Na}^+$  и  $\text{Fe}^{3+}$ ,  $\text{Fe}^{2+}$  из отдельных порций раствора (катион  $\text{Na}^+$  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  $\text{NaKCO}_3$  или  $\text{MgNH}_4\text{PO}_4$  и т.п.

*Обнаружение анионов.* Присутствие или отсутствие некоторых анионов устанавливают попутно с подбором растворителя анализируемой соли, например, анионы  $\text{S}^{2-}$ ,  $\text{SO}_3^{2-}$ ,  $\text{CO}_3^{2-}$ ,  $\text{NO}_2^-$  обычно устанавливают по выделению соответствующих газов при подкислении растворов, а в случае наличия  $\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$  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  $\text{Na}_2\text{CO}_3$ . При этом анионы, входящие в состав неизвестной соли, переходят в раствор в виде соответствующих солей натрия, катионы остаются в осадке:



Поскольку  $\text{CO}_3^{2-}$  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  $\text{Na}_2\text{CO}_3$ , прибавляют 2,5 см<sup>3</sup> 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  $\text{pH} = 7$  и используют для открытия анионов. Если после проведения «содовой вытяжки» остался осадок, в нем могут находиться  $\text{PO}_4^{3-}$ ,  $\text{S}^{2-}$ ,  $\text{Br}^-$  и  $\text{J}^-$  - ионы.

Для открытия  $\text{PO}_4^{3-}$  - иона часть осадка обрабатывают при нагревании 6 М  $\text{HNO}_3$ . В растворе открывают  $\text{PO}_4^{3-}$  соответствующими качественными реакциями.

Другую порцию осадка испытывают на  $\text{S}^{2-}$  - ион действием 1 м  $\text{H}_2\text{SO}_4$  и металлического цинка. Реакцию ведут в газовой камере; индикатором служит бумага, смоченная  $\text{Pb}(\text{CH}_3\text{COO})_2$ . Ионы  $\text{Br}^-$  и  $\text{J}^-$  открывают в растворе после действия на осадок 1 М  $\text{H}_2\text{SO}_4$  и металлического цинка действием хлорной воды.

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



Сначала действуют на одну порцию раствора  $\text{BaCl}_2$  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  $\text{pH}$  исследуемого раствора сухой соли?
6. Каким образом малорастворимые галиды  $\text{AgCl}$ ,  $\text{AgBr}$ ,  $\text{AgI}$  и сульфаты  $\text{BaSO}_4$ ,  $\text{SrSO}_4$ ,  $\text{CaSO}_4$ ,  $\text{PbSO}_4$  можно растворить?
7. Какие основные этапы включает алгоритм систематических исследований сухой соли?

## 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.

#### Ход работы

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 см<sup>3</sup>). Определение повторить до получения трёх сходящихся результатов.
3. Вычислить объём одной капли. Результаты работы занести в табл. 2.3.

Таблица 2.3 – Вычисление объема одной капли

Объёмы 100 капель воды, см <sup>3</sup>			Средний объём 100 капель воды, см <sup>3</sup>	Объём одной кап- ли воды, см <sup>3</sup>
V <sub>1</sub>	V 2	V <sub>3</sub>	V <sub>ср</sub>	V <sub>к</sub>

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

$$V \quad \Delta V = \frac{k}{V}$$

100%,  $V$

где  $V$  – капельная погрешность, %;  $V_k$  – объём одной капли,  $\text{см}^3$ ;  $V$  – объём раствора, пошедший на предполагаемое титрование,  $\text{см}^3$ .

Таблица 2.4 – Расчет капельной погрешности

Объёмы раствора $V$ , $\text{см}^3$	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/ $\text{дм}^3$  готовят из концентрированного раствора  $\text{HCl}$  ( $\rho = 1,18$  г/ $\text{см}^3$ ;

36,23 %). Для приготовления 1  $\text{дм}^3$  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  $\text{HCl}$ .

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

Для расчета необходимого объема раствора кислоты используют форму-

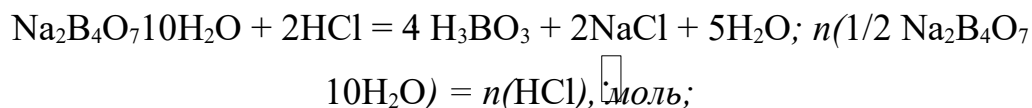
лу: 
$$V_{\text{р-ра}}(\text{HCl}) = m(\text{HCl}) / \rho_{\text{р-ра}} = 10,07 / 1,18 = 8,53 \text{ см}^3.$$

Итак, для приготовления 1  $\text{дм}^3$ , приблизительно 0,1 моль/ $\text{дм}^3$  кислоты, отмеривают мензуркой или мерным цилиндром 8,53  $\text{см}^3$  концентрированной кислоты в склянку с водой и разбавляют водой до 1  $\text{дм}^3$ . Исходные вещества: для установления концентрации кислоты берут бору –  $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$  или карбонат натрия –  $\text{Na}_2\text{CO}_3$ .

**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,  $100 \text{ см}^3$  стандартного раствора буры с номинальной концентрацией  $0,1000 \text{ моль/дм}^3$  проводят следующим образом.

Стехиометрия реакций буры и соляной кислоты следующая:



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

$$C_{\text{HCl}} V_{\text{HCl}}(\text{г}) \cdot \frac{M(1/2 \text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7 \cdot 10\text{H}_2\text{O})}{1000}$$

откуда следует, что масса навески буры составит

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

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

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 ( $\text{моль/дм}^3$ ) –  $C(1/2 \text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7 \cdot 10\text{H}_2\text{O})$  и титра тетрабората натрия ( $\text{г/см}^3$ ) –  $T(\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7 \cdot 10\text{H}_2\text{O})$ .

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 –  $pT_{MO} = 4,0$ ; 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 –  $(\bar{V}_{HCl})$  и вычисляют на основе закона эквивалентов параметры раствора приготовленной соляной кислоты:

$$C_{HCl}(\text{г/л}), \text{ моль/л} = \frac{C(1/2 Na_2CO_3) \cdot (Na_2CO_3)}{V_{HCl}} \cdot 1000$$

$$T_{HCl}(\text{г/мл}), \text{ г/л} = \frac{C_{HCl} \cdot M_{HCl}}{1000}$$

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

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

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

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

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

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

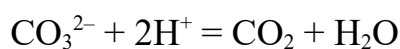
На аналитических весах взвешивают бюкс. Затем в бюксе на технических весах взвешивают приблизительно 1,32 г карбоната натрия с точностью до 0,01 г. После чего взвешивание проводят на аналитических весах; точную массу соды находят по разности между массой бюкса с навеской и массой пустого бюкса. Навеску  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  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  $\text{Na}_2\text{CO}_3$ , моль/дм<sup>3</sup>:

$$C(\text{NaCO}_2) = \frac{m(\text{NaCO}_2)}{V_k M(\text{NaCO}_2) \cdot \frac{1}{2}}$$

В бюретку наливают приготовленный ранее раствор кислоты, предварительно ополоснув её кислотой. Из мерной колбы отбирают пипеткой (15-20 см<sup>3</sup>) три аликвотные порции раствора  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  (пипетку предварительно ополаскивают этим же раствором) и помещают в коническую колбы, 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:  $\text{Na}_2\text{CO}_3 + 2\text{HCl} = 2\text{NaCl} + \text{CO}_2 + \text{H}_2\text{O}$



Молярную концентрацию кислоты (моль/дм<sup>3</sup>) рассчитывают из соотношения:

$$C(\text{HCl}) V(\text{HCl}) = \frac{1}{2} C(\text{NaCO}_2) V_n(\text{NaCO}_2)$$

$$C(\text{NaCO}_2) V_n(\text{NaCO}_2) = \frac{1}{2} C(\text{HCl}) V(\text{HCl})$$

$$C_{HCl} V_{HCl} = \frac{C_{Na_2CO_3} V_{Na_2CO_3}}{2}$$

где:  $V(HCl)$  – объем раствора кислоты, пошедший на титрование (отсчет по бюретке),  $cm^3$ ;

$V_n (Na_2CO_3)$  – объем раствора соды, взятый для титрования (объем пипетки),  $cm^3$ .

### Определение массы щелочи в растворе

Получают —задачу|| – раствор KOH в мерной колбе. Доводят дистиллированной водой до метки, закрывают резиновой пробкой и тщательно перемешивают. Отбирают пипеткой раствор KOH 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:  $KOH + HCl = H_2O + KCl$ .

Расчет молярной концентрации –  $C(KOH)$ , моль/ $dm^3$  и массы –  $m(KOH)$  г производят следующим образом:

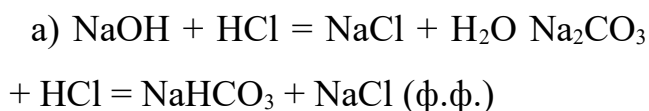
$$C_{HCl} V_{HCl} = C_{KOH} V_{KOH}$$

$$C_{KOH} = \frac{C_{HCl} V_{HCl}}{V_{KOH}}$$

$$m(KOH) = \frac{C_{HCl} V_{HCl} M_{HCl}}{C_{HCl} V_{HCl} M_{HCl}} \text{ мг, водной пипетке;}$$

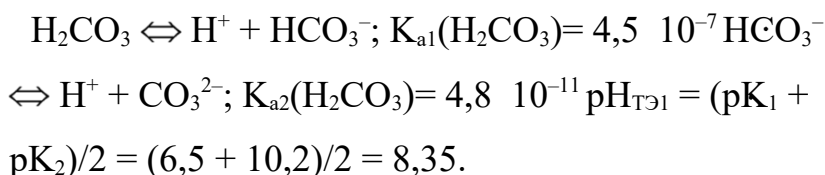
$$m(KOH) = \frac{C_{HCl} V_{HCl} M_{HCl}}{1000 V_n}$$

**Определение массы щелочи и карбоната при совместном присутствии**  
 Взаимодействие щелочи и карбоната с кислотой протекает согласно уравнениям:



Для отдельного определения  $\text{NaOH}$  и  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  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  $\text{NaOH}$  и  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  раствором  $\text{HCl}$  с индикатором ф.ф. происходит нейтрализация всего количества  $\text{NaOH}$  и половины  $\text{Na}_2\text{CO}_3$ . Точка эквивалентности характеризуется присутствием  $\text{NaHCO}_3$ . В этот момент рН раствора равен 8,35.



Вторая точка эквивалентности наступит после того, когда весь  $\text{NaHCO}_3$  будет нейтрализован  $\text{HCl}$ . Эту точку устанавливают с помощью индикатора м.о.

(в растворе  $\text{H}_2\text{CO}_3$ ):

$$[\text{H}^+]_{\text{Т.Э.2}} = \sqrt{K_{a1}(\text{H}_2\text{CO}_3) \cdot C(\text{H}_2\text{CO}_3)} = \sqrt{4,5 \cdot 10^{-7} \cdot 10^{-4}} = 2,12 \cdot 10^{-4}$$

моль/дм<sup>3</sup>; рН<sub>2</sub> = –

$$\lg[\text{H}^+]_{\text{Т.Э.2}} = 3,67.$$

*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  $\text{HCl}$  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  $\text{NaOH}$  и  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  в исследуемой пробе ведут по формулам:



$$m(\text{Na CO}_2\text{3}) = \frac{V_{\text{к}} \cdot C_{\text{HCl}} \cdot 2 \cdot (V_{\text{общ}} - 1) \cdot M(\text{Na CO}_2\text{3})}{V_n \cdot C_{\text{HCl}} \cdot \left[ \frac{1000}{2(V_{\text{общ}} - 1)} \right] \cdot 2}$$

$$m \text{ NaOH} = \frac{V_{\text{к}} \cdot C_{\text{HCl}} \cdot (V_{\text{общ}} - 1) \cdot M \text{ NaOH}}{V_n \cdot 1000}$$

### 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:

$$M(\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}) = \frac{1126,07}{2} = 563,035 \text{ г/моль}$$

Для приготовления  $100 \text{ см}^3$  раствора перекристаллизованной и высушенной кислоты с номинальной молярной концентрацией эквивалента  $C(\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}) = 0,1 \text{ моль/дм}^3$  необходимо взять навеску:

Навеску кислоты переносят

$$m(\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}) = \frac{C \cdot V \cdot M(\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O})}{1000} = \frac{0,1 \cdot 100 \cdot 563,035}{1000} = 0,6304 \text{ г.}$$

в мерную колбу вместимостью 100 см<sup>3</sup>, растворяют в свежeproкипяченной воде (должен отсутствовать CO<sub>2</sub>), доводят до метки и хорошо перемешивают. Расчет молярной концентрации эквивалента щавелевой кислоты – H<sub>2</sub>C<sub>2</sub>O<sub>4</sub> · 2H<sub>2</sub>O (моль/дм<sup>3</sup>):

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

Раствор едкой щелочи готовят следующим образом. Отвешивают на технических весах едкий натр в количестве, несколько превышающем необходимое, для приготовления 0,1 моль/дм<sup>3</sup> раствора. Так, на 1 дм<sup>3</sup> 0,1 моль/дм<sup>3</sup> 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 Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>, покрывающая сверху кусочек NaOH, при ополаскивании водой хорошо и быстро растворяется. Оставшийся NaOH растворяют в свежeproкипяченной воде и доводят объем раствора до 1 дм<sup>3</sup>.

*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/дм<sup>3</sup>: 1

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

### Вопросы для обсуждения

1. Что такое титр? титр по определяемому веществу? Рассчитайте титры 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.

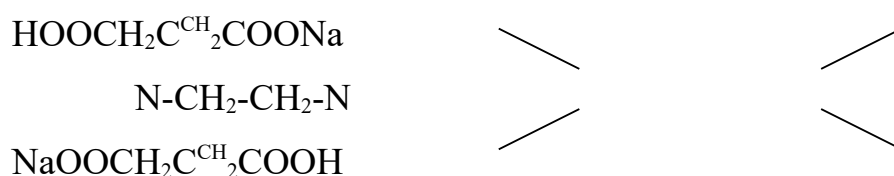
3. Сколько  $\text{см}^3$  раствора соляной кислоты ( $\rho = 1,12 \text{ г/см}^3$ ) надо взять для приготовления  $10 \text{ дм}^3$  раствора с молярной концентрацией  $C(\text{HCl}) = 0,01 \text{ моль/дм}^3$ ?

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

5. Каковы массовые доли (в %)  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  и  $\text{NaOH}$  в образце, если на титрование с фенолфталеином раствора, содержащего в  $0,2515 \text{ г}$  этого образца, идет  $29,65 \text{ см}^3$  раствора  $\text{HCl}$  ( $C(\text{HCl}) = 0,2 \text{ моль/дм}^3$ ;  $K = 0,9815$ )? При продолжении титрования с метиловым оранжевым идет ещё  $1,45 \text{ см}^3$  того раствора  $\text{HCl}$ . Ответ:  $11,99 \%$  и  $88,01 \%$ .

### Метод комплексометрического титрования

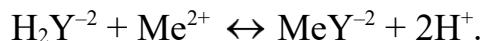
Комплексометрическое титрование основано на применении растворимой динатриевой соли этилендиаминтетрауксусной кислоты – ЭДТА (другие названия – комплексон III, трилон Б):



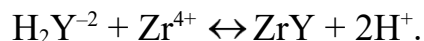
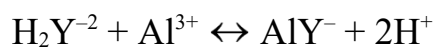
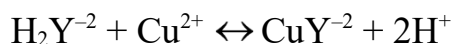
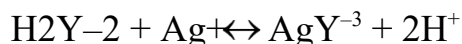
ЭДТА образует растворимые внутрикомплексные соли строго определенного состава со многими металлами. Отношение моль ионов металлов к числу моль лиганда строго равно  $1 : 1$ . При этом металл замещает атомы водорода карбоксильных групп –  $\text{COOH}$ , а также связывается координаци-

онной связью с атомами азота, то есть ЭДТА является шестидентатным лигандом.

Схематично реакцию образования комплекса можно выразить уравнением:

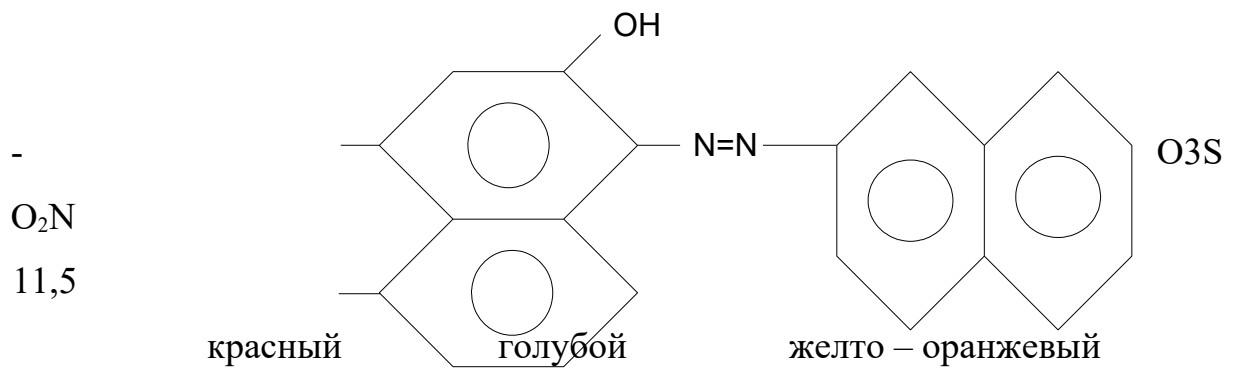


Причем по этой схеме ЭДТА реагирует со всеми катионами независимо от их степени окисления:



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 применяются в комплексонометрии. Анион индикатора  $\text{H}_2\text{Ind}^-$ , который имеет формулу



При проявляет себя как кислотно – основной индикатор:

pH 7-  $pK_{a_1} 6,3 \rightleftharpoons pK_{a_2}$

11,  $H_2Ind^- \rightleftharpoons HInd^{2-} \leftrightarrow \rightleftharpoons Ind^{3-}$

когда

индикатор имеет голубой цвет, многие ионы металлов, например, Ca<sup>2+</sup>, Mg<sup>2+</sup> и др., образуют комплексонаты:  $H_2Ind^{2-} + Me^{2+} \rightleftharpoons MeInd^- + H^+$

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<sup>2+</sup>, Ca<sup>2+</sup>, Zn<sup>2+</sup>, Cd<sup>2+</sup>, Cu<sup>2+</sup>, Al<sup>3+</sup>, Ni<sup>2+</sup> 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/дм<sup>3</sup>; 0,05 моль/дм<sup>3</sup>; 0,01 моль/дм<sup>3</sup>. Молярная масса ЭДТА равна 372,2 г/моль; молярная масса эквивалента – 372,2 г/моль.

Для приготовления 250 см<sup>3</sup> 0,02 моль/дм<sup>3</sup> раствора необходимо:

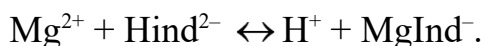
$$m(\text{ЭДТА}) = 0,02 \cdot 0,250 \cdot 372,2 = 1,8610 \text{ г.}$$

Навеску ЭДТА растворяют в дистиллированной воде. Концентрацию раствора ЭДТА устанавливают по навеске перекристаллизованного сульфата магния –  $MgSO_4 \cdot 7H_2O$  (х.ч.).

### Определение общей жесткости воды

Метод основан на свойстве ионов щелочно-земельных металлов ( $Ca^{2+}$  и  $Mg^{2+}$ ), образовывать с ЭДТА в щелочной среде ( $pH = 8-10$ ) прочные комплексоны: вначале образуется комплекс с ионами  $Ca^{2+}$ , а затем с ионами  $Mg^{2+}$ .

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  $Mg^{2+}$  с индикатором разрушаются, и в конце титрования изменяется окраска раствора из вино-красной в голубую по реакции:



Такого четкого изменения окраски индикатора ионы  $Ca^{2+}$  не дают, а поэтому отдельно ионы  $Ca^{2+}$  в присутствии индикатора ЭХЧ – Т определить нельзя.

Необходимая щелочная среда ( $pH = 8-10$ ) 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 с  $(Na_2S) = 2 \%$ , раствора солянокислого гидроксиламина с  $([NH_3OH]Cl) = 1 \%$ . Влияние ионов  $Al^{3+}$  устраняется прибавлением тартрата натрия.

Комплексонометрический метод определения общей жесткости воды получил широкое распространение для анализа вод различной степени мине-

рализации. Однако в титруемом растворе исследуемой воды количество ионов  $\text{Ca}^{2+}$  и  $\text{Mg}^{2+}$  не должно превышать  $0,5 \text{ моль/дм}^3$ .

Реактивы. 1. Титрованный раствор ЭДТА с молярной концентрацией  $C(\text{ЭДТА}) = 0,02 \text{ моль/дм}^3$ . Аммиачно-буферный раствор (смешивают по  $100 \text{ см}^3$  20 % растворы  $\text{NH}_4\text{Cl}$  и  $\text{NH}_4\text{OH}$  доводят полученный объем до  $1 \text{ дм}^3$  дистиллированной водой).

2. Сухой индикатор ЭХЧ – Т (0,1 г индикатора растирают с 30 г  $\text{NaCl}$ ).
3. Раствор сульфида натрия с  $\omega(\text{Na}_2\text{S}) = 2 \%$ .

### Ход работы

В коническую колбу отмеривают 1 пипетку (0,1 часть объема мерной колбы) анализируемой воды, прибавляют  $5 \text{ см}^3$  аммиачно-буферного раствора, 4-5 капель раствора  $\text{Na}_2\text{S}$ , 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/дм<sup>3</sup>:

$$J(\text{H O}_2) = \frac{1}{C(\text{Ca Mg})} \cdot \frac{2}{2} \cdot \frac{2 C(\text{Na}_2\text{H}_2\text{Y}) \cdot V \cdot 1000}{V_{\text{H}_2\text{O}}}$$

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

$V$  – объем раствора ЭДТА, израсходованный на титрование, см<sup>3</sup>;

$V(\text{H}_2\text{O})$  – объем воды, взятой для титрования, см<sup>3</sup>. **Задача №1 Определение цинка**

Комплексонометрическое 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<sup>3</sup>; ЭХЧ Т; буферная смесь (растворяют 54 г NH<sub>4</sub>Cl и 350 г NH<sub>4</sub>OH в 1 дм<sup>3</sup> воды).

### Ход работы

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<sup>3</sup> буферного раствора и титруют при перемешивании ЭДТА до перехода окраски с фиолетового в синий цвет.

Расчет результатов определения массы цинка, г:

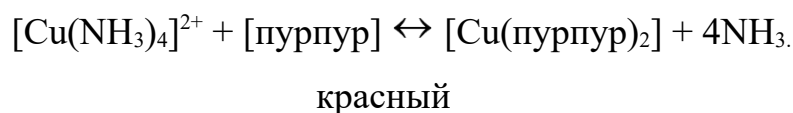
$$m(\text{Zn}^{2+}) = C(\text{Na}_2\text{H}_2\text{Y})V_{\text{cp}} M(\text{Zn}^{2+}) 10^{-3} \frac{V_{\text{к}}}{V} \quad \square \quad \square$$

П

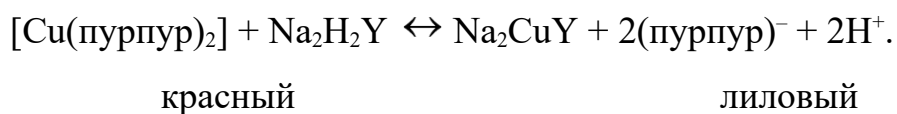
где  $C(\text{Na}_2\text{H}_2\text{Y})$  – молярная концентрация эквивалента ЭДТА;  $V_{\text{cp}}$  – объем раствора ЭДТА, расходуемого на титрование, см<sup>3</sup>;  $M(\text{Zn}^{2+})$  – молярная масса эквивалента цинка, 65,38 гмоль. /

### Задача №2 Определение меди

Определение меди может проводиться, как прямым, так и обратным титрованием в интервале 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:



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 освобожденного 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/дм<sup>3</sup>; мурексид – индикатор (смесь 1 части индикатора с 99 весовыми частями NaCl).

### Ход работы

В коническую колбу отмеривают пипеткой 0,1 объема раствора (10 или 25 см<sup>3</sup>), содержащего ионы  $\text{Cu}^{2+}$ , в мерной колбе, приливают соответственно 5 или 10 см<sup>3</sup> раствора  $\text{NH}_4\text{OH}$  ( $\omega(\text{NH}_4\text{OH}) = 10\%$ ), добавляют 150-200 мг индикатора и титруют раствором ЭДТА до изменения цвета от винно-красного до лилового.

Расчет результатов определения массы меди, г:

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

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

$V_{\text{cp}}$  – объем ЭДТА, пошедший на титрование, см<sup>3</sup>;

$M(\text{Cu}^{2+})$  – 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:  $\text{Cd}^{2+}$ ,  $\text{Cr}^{3+}$  и  $\text{Ti}^{4+}$ .
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  $\text{Ag}^+$  (моль/дм<sup>3</sup>) и  $p\text{Ag}$ , если к 25 см<sup>3</sup> раствора KCN ( $C(\text{KCN}) = 0,1$  моль/дм<sup>3</sup>) добавлено 12,25 см<sup>3</sup> раствора  $\text{AgNO}_3$  ( $C(\text{AgNO}_3) = 0,1$  моль/дм<sup>3</sup>) при  $p\text{H} = 9$ .

Ответ:  $C(\text{Ag}^+) = 7,4510^{-17}$  моль/дм<sup>3</sup>;  $p\text{Ag} = 16,13$ .

5. К 50,00 см<sup>3</sup> раствора ZnCl<sub>2</sub> (C (ZnCl<sub>2</sub>) = 0,01 моль/дм<sup>3</sup>) добавлено 25,1 см<sup>3</sup> раствора ЭДТА (C(ЭДТА) = 0,02 моль/дм<sup>3</sup>) при pH = 5. Вычислить концентрацию иона Zn<sup>2+</sup> (моль/дм<sup>3</sup>) и pZn.

Ответ: C(Zn<sup>2+</sup>) = 2,1710<sup>-8</sup> моль/дм<sup>3</sup>; pAg = 7,66.

### **Метод редоксметрического титрования**

#### **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:  $MnO_4^- + 5e + 8H^+ \rightarrow Mn^{2+} + 4H_2O$ .

Окислительно – восстановительный потенциал данной системы выражается уравнением:

$$E (MnO_4^-/Mn^{2+}) = 1,51 + (0,058/5) \lg [MnO_4^-][H^+]^8/[Mn^{2+}].$$

#### **Установка концентрации раствора перманганата калия по оксалату натрия**

*Приготовление раствора перманганата калия.* Приготовить титрованный раствор KMnO<sub>4</sub> по точной навеске нельзя, т.к. он обычно бывает загрязнен продуктами своего восстановления, например, MnO<sub>2</sub>. Кроме того, приготовленный раствор KMnO<sub>4</sub> в течение нескольких дней изменяет свой титр вследствие восстановления перманганата присутствующими в воде органическими веществами. Для работы обычно готовят 1 дм<sup>3</sup> 0,05 моль/дм<sup>3</sup> раствора перманганата калия. Если титрование проводят в кислой среде, то молярная масса эквивалента его равна:

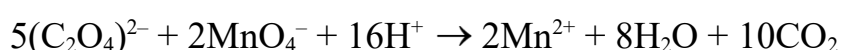
$$M(1/5 KMnO_4) = 158,04/5 = 31,60 \text{ г/моль.}$$

Для приготовления 1 дм<sup>3</sup> 0,05 моль/дм<sup>3</sup> раствора берут на технических весах приблизительно 1,58 г, далее отмеривая большими мерным цилиндром 1 дм<sup>3</sup> дистиллированной воды для растворения навески. Так как кристаллы KMnO<sub>4</sub> растворяются довольно медленно, часть взятой воды нагревают по-

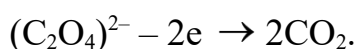
чти до кипения и небольшими порциями обрабатывают при тщательном перемешивании навески  $\text{KMnO}_4$  в стакане. Время от времени осторожно сливают жидкость с кристаллов в другой сосуд, заменяя ее новой порцией горячей воды. Приготовленный охлажденный раствор сливают в склянку емкостью  $1 \text{ дм}^3$ , 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  $\text{MnO}_2$  (или профильтровывают через стеклянный фильтрующий тигель) и устанавливают молярную концентрацию эквивалента раствора  $\text{KMnO}_4$  по одному из следующих исходных веществ: металлическому железу, соли щавелевой кислоты (оксалату натрия или аммония), мышьяковистому ангидриду и некоторым другим веществам.

*Установка концентрации раствора  $\text{KMnO}_4$ .* Для установки концентрации раствора  $\text{KMnO}_4$  наиболее удобным является оксалат натрия. Он негигроскопичен, не содержит кристаллизационной воды и не изменяется при хранении.

Реакция между оксалат – ионом  $(\text{C}_2\text{O}_4)^{2-}$  и перманганатом протекает согласно следующему ионному уравнению:



Окисление  $(\text{C}_2\text{O}_4)^{2-}$  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  $250 \text{ см}^3$  раствора оксалата натрия с молярной концентрацией  $C(1/2 \text{Na}_2\text{C}_2\text{O}_4) = 0,1 \text{ моль/дм}^3$  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 рас-

твор 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 дм<sup>3</sup>;

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

Помещают в колбу для титрования 10 см<sup>3</sup> H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> (1:4) и нагревают до 80-85°C. Пипеткой отбирают аликвотную порцию (0,1 часть объема мерной колбы) полученного стандартного раствора Na<sub>2</sub>C<sub>2</sub>O<sub>4</sub> и вносят в колбу с нагретым раствором серной кислоты.

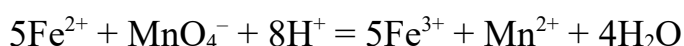
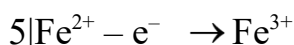
Раствор перманганата калия помещают в бюретку и устанавливают уровень жидкости по верхнему мениску на нулевой отметке.

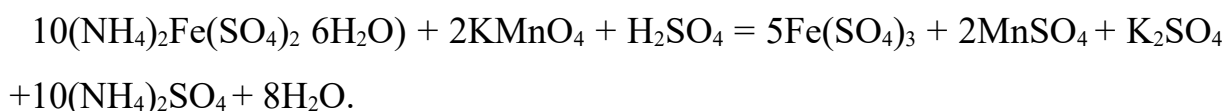
Далее раствор KMnO<sub>4</sub> приливают по каплям к горячему раствору исходного вещества. Каждую следующую каплю прибавляют после того, как исчезнет окраска от предыдущей капли. Нужно уловить момент, когда одна капля раствора перманганата калия окрасит весь раствор в бледно-розовый цвет, не исчезающий в течение одной минуты. Точное титрование проводят несколько раз и берут среднее значение.

Молярную концентрацию эквивалента KMnO<sub>4</sub> определяют из выражения:  
 $C(1/5 \text{KMnO}_4) = C(1/2 \text{Na}_2\text{C}_2\text{O}_4)V(\text{Na}_2\text{C}_2\text{O}_4) / V(\text{KMnO}_4)$ , моль/дм<sup>3</sup>.

#### **Методика выполнения измерений Fe<sup>2+</sup>**

Определение содержания железа в какой – либо его соли, например, в соли Мора (NH<sub>4</sub>)<sub>2</sub>Fe(SO<sub>4</sub>)<sub>2</sub> · 6H<sub>2</sub>O) или в железном купоросе FeSO<sub>4</sub>·7H<sub>2</sub>O обычно проводят прямым титрованием в сернокислой среде, используя стандартный раствор перманганата калия. При титровании (NH<sub>4</sub>)<sub>2</sub>Fe(SO<sub>4</sub>)<sub>2</sub> · 6H<sub>2</sub>O) Fe<sup>2+</sup> окисляется до Fe<sup>3+</sup>:





### Ход работы

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.

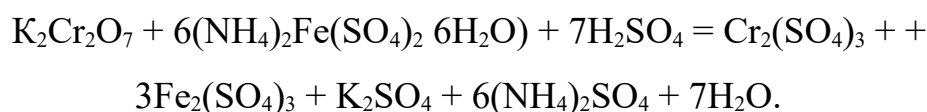
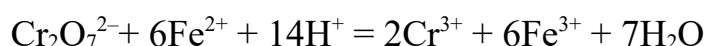
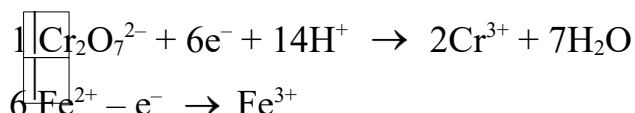
После этого добавляют 10 см<sup>3</sup> H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> (1:4) (если мерная колба на 250 см<sup>3</sup>), перемешивают и при комнатной температуре титруют раствором перманганата калия до слабо-розовой окраски раствора.

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 Cr<sub>2</sub>O<sub>7</sub><sup>2-</sup> 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 см<sup>3</sup> H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> (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 зави-

симости от содержания хрома, зеленая окраска которого несколько маскирует розовую окраску  $\text{KMnO}_4$ .

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

$$m(\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}) = \frac{V_{\text{CM}} \cdot C_{\text{CM}} \cdot M(1/5 \text{KMnO}_4)}{1000} \cdot \frac{M(1/6 \text{Cr}_2\text{O}_7^{2-})}{6} \cdot \frac{V_k}{V_n},$$

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

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

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

### Вопросы для обсуждения

1. На чем основаны перманганатометрические измерения? Какие значения имеет стандартный окислительно-восстановительный потенциал иона  $\text{MnO}_4^-$  в кислой, нейтральной и щелочной средах? Напишите соответствующие полуреакции.

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

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

### 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 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 – наименьшее расстояние между точками, колеблющимися в одинаковых фазах. В системе СИ её размерность определяется в метрах (м) или, чаще, в нанометрах ( $1 \text{ нм} = 10^{-9} \text{ м}$ ). Например, длина волны = 500 ...

550 нм соответствует электромагнитному излучению зеленого цвета.

Основные участки электромагнитного спектра:

- $10^{-13} \dots 10^{-10}$  м или  $10^{-4} \dots 0.1$  нм (– излучение);
- $10^{-11} \dots 10^{-8}$  м или  $10^{-2} \dots 10$  нм (рентгеновское излучение);
- $10^{-8} \dots 4 \cdot 10^{-7}$  м или  $10 \dots 400$  нм (ультрафиолетовое излучение);
- $4 \cdot 10^{-7} \dots 7.6 \cdot 10^{-7}$  м или  $400 \dots 760$  нм (видимый свет);
- $7.6 \cdot 10^{-7} \dots 10^{-3}$  м или  $760 \dots 10^6$  нм (инфракрасное облучение);
- $10^{-3} \dots 1$  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,

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

$$v = 3 \cdot 10^{10} / \lambda$$

– частота выраженная в Гц. Например, для зелёного света ( $\lambda = 500$  нм) величина  $v = 3 \cdot 10^{10} / 5 \cdot 10^{-5} = 6 \cdot 10^{14}$  Гц.

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

Энергия электромагнитного излучения (E) определяется равенством:

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

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  $N_a \approx 6.02 \cdot 10^{23}$ :

$$E = 6,62 \cdot 10^{-34} \times 6,02 \cdot 10^{23} = 3,99 \cdot 10^{-10}, \text{ где } E \text{ в } \text{ Дж}$$

выражено в Дж/моль.

### 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 электрофотоколориметром (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:

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

где  $\varepsilon$  – 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/дм<sup>3</sup>.

### **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  $F_{\lambda}$  и определяется отношение этих потоков. Отношение потоков есть коэффициент пропускания  $\tau$  исследуемого рас-

твора:

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

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  $F_{\lambda}$ .

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

Оптическая плотность  $A$  определяется по формуле:

$$A = \lg \frac{F_{\lambda}}{F_{0\lambda}} = \lg \frac{n_1}{100} = 2 - \lg n_2 \quad (2.6)$$

### 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.

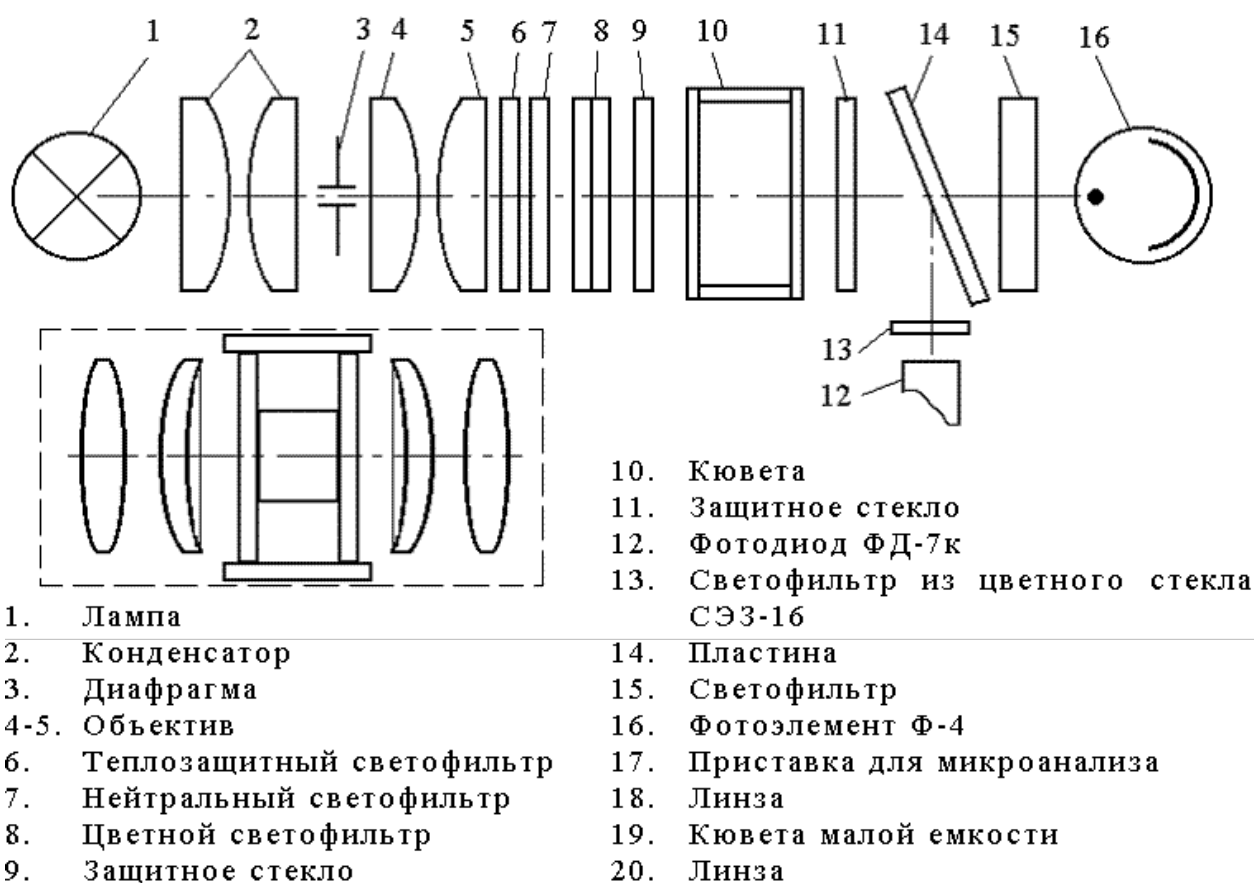


Рисунок 2.1 – Принципиальная схема КФК-2

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

*Посуда:* колориметрические пробирки 7 шт.; бюретка или градуированная пипетка на 10 см<sup>3</sup>; мерные цилиндры на 25 см<sup>3</sup> - 2 шт.

*Реактивы:* стандартный раствор соли меди -  $T_{\text{Cu}}=0.0050 \text{ г/см}^3$ ;  $\text{H}_2\text{SO}_4$  (конц.); разбавленный раствор  $\text{H}_2\text{SO}_4$  (1:4); разбавленный раствор  $\text{NH}_4\text{OH}$  (1:1).

Колориметрическое определение меди основано на том, что при взаимодействии с избытком аммиака ион  $\text{Cu}^{2+}$  переходит в комплексный ион аммиаката меди  $[\text{Cu}(\text{NH}_3)_4]^{2+}$ , 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 $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$**

Мольная масса  $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$  – 249.60 г/моль. В 1 дм<sup>3</sup> с титром 0.005000 г/см<sup>3</sup> должно содержаться  $0,0050 \cdot 1000 = 5 \text{ г}$  меди:

в 249.60 г  $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$  содержится 63.54 г Cu

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

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

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

### **Приготовление эталонных растворов (колориметрическая шкала).**

В шесть пронумерованных мерных колб вместимостью 100 см<sup>3</sup> из бюретки или при помощи градуированной пипетки вводят 1, 2, 3, 4, 5 и 6 см<sup>3</sup> стандартного раствора соли меди, что будет соответствовать 5, 10, 15, 20 и 30 мг/см<sup>3</sup> меди. В каждую колбу мерным цилиндром добавляют по 5 см<sup>3</sup> раствора  $\text{H}_2\text{SO}_4$  (1:4) и осторожно по каплям и при интенсивном перемешивании по 30 см<sup>3</sup> раствора  $\text{NH}_4\text{OH}$  (1:1). Растворы окрашиваются в сине-фиолетовый цвет и сильно разогреваются, их охлаждают до комнат-

ной температуры под струёй водопроводной воды и доводят объёмы растворов дистиллированной водой до метки.

В шесть пронумерованных колориметрических пробирок, находящихся в штативе, вводят по 10 см<sup>3</sup> (или по 20 см<sup>3</sup>) приготовленных растворов, чтобы получилась колориметрическая шкала из шести растворов с известной концентрации меди, отличающихся интенсивностью окраски.

### **Организационная форма занятия.**

Получив контрольный раствор в мерной колбе вместимостью 100 см<sup>3</sup>, добавляют в него 5 см<sup>3</sup> раствора H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> (1:4), перемешивают и по каплям вводят 30 см<sup>3</sup> раствора NH<sub>4</sub>OH (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<sup>3</sup> 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<sup>3</sup>, 6 шт.; бюретка или градуированная пипетка на 10 см<sup>3</sup>; мерные цилиндры на 25 см<sup>3</sup>, 3 шт

*Реактивы:* стандартный раствор T<sub>Ni</sub> = 0.02 мг/см<sup>3</sup> диметилглиоксим, 1% раствор в 5%-ном растворе KOH; KOH 5%-ный раствор; персульфат аммония (NH<sub>4</sub>)S<sub>2</sub>O<sub>8</sub>, 3%-ный раствор.

Определение основано на том, что ионы Ni<sup>2+</sup> 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<sup>3</sup> стандартного раствора должно содержаться  $0,02 \cdot 1000 = 20$  мг или 0,02 г Ni M ( $\text{NiSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ ) = 280,69 г/моль.

Расчет: в 280,69 г  $\text{NiSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$  содержится 48,69 г Ni в m г  $\text{NiSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$  содержится 0,02 г Ni m ( $\text{NiSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ ) =  $280,69 \cdot 0,02 / 58,69 = 0,09572$  г.

Навеску 0,09572 г  $\text{NiSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$  (х.ч.) количественно переносят в мерную колбу вместимостью 1 дм<sup>3</sup>, растворяют в 200-250 см<sup>3</sup> дистиллированной воды, подкисляют 2-3 каплями  $\text{H}_2\text{SO}_4$  (конц.) и доводят до метки дистиллированной водой. Полученный раствор содержит 0,02 мг/см<sup>3</sup>  $\text{Ni}^{2+}$ .

**Построение градуировочного графика.** В пять пронумерованных мерных колб вместимостью 100 см<sup>3</sup> из бюретки или при помощи градуированной пипетки вводят 2,4,6,8,10 см<sup>3</sup> стандартного раствора  $\text{NiSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ , что отвечает 0,04; 0,08; 0,12; 0,16; 0,20 мг никеля. В каждую колбу цилиндром отмеривают по 10 см<sup>3</sup> 5%-ного раствора КОН, содержимое колб взбалтывают, добавляют по 10 см<sup>3</sup> 3%-ного свежеприготовленного раствора персульфата аммония и вновь перемешивают. В каждую колбу добавляют по 10 см<sup>3</sup> 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 нм). В качестве раствора сравнения используют дистиллированную воду.

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

## Ход работы

Получив контрольный раствор соли никеля в мерной колбе 100 см<sup>3</sup>, приливают к нему 10 см<sup>3</sup> 5%-ный раствора персульфат аммония и, хорошенько взболтав, приливают 10 см<sup>3</sup> 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<sup>3</sup> 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  $Ni^{2+} = 0,12$  мг/100 см<sup>3</sup>.

### **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 мг/дм<sup>3</sup>.

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<sup>3</sup> и 1дм<sup>3</sup>.
2. Микробюретка, ёмкость 5см<sup>3</sup>.
3. Пипетки, ёмкость 2, 5, 10, 15, 20, 25, 50 см<sup>3</sup>.
4. Фотоэлектроколориметр.
5. Фильтр Шотта №2.

### *Реактивы*

1. *Реактив Несслера (ч.д.а.)*. Растворяют 18,26 г KI в 30 см<sup>3</sup> дистиллированной воды в мерной колбе ёмкость 1дм<sup>3</sup>, добавляют 22,72 г йодида ртути, HgI перемешивают до растворения. В другой колбе растворяют 40г гидроксида натрия в 950 см<sup>3</sup> дистиллированной воды. Полученный раствор приливают к первому до общего объёма 1 дм<sup>3</sup> 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 (KNaC<sub>4</sub>H<sub>4</sub>O<sub>16</sub>·4H<sub>2</sub>O) растворяют в 100 см<sup>3</sup> дистиллированной теплой воды и фильтруют. К фильтрату добавляют 5см<sup>3</sup> 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 дм<sup>3</sup> в мерной колбе. 1 см<sup>3</sup> приготовленного раствора содержит 0,1 мг азота аммонийного.

*Раствор Б.* Переносят 100см<sup>3</sup> раствора А в мерную колбу ёмкостью 1 дм<sup>3</sup>, разбавляют водой (не содержащей аммиак) до метки – один см<sup>3</sup> приготовленного раствора содержит 0,01 мг азота аммонийного.

### **Построение градуировочного графика**



1. *Интервал определяемых концентраций азота аммонийного 0,05 – 2,0 мг/дм<sup>3</sup>.* В мерные колбы ёмкость 100см<sup>3</sup> наливают из бюретки 0,25; 0,50; 0,75; 1,00; 2,00; 4,00; 6,00; 8,00; 10,00 см<sup>3</sup> 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 см<sup>3</sup> раствора). Добавляют в каждую колбу по 2 см<sup>3</sup> 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  $l = 50$  мм при  $\lambda = 430-440$  мкм относительно холостой пробы (96 см<sup>3</sup> безаммиачной дистиллированной воды, к которой добавляют по 2 см<sup>3</sup> 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/ дм<sup>3</sup>.* В мерную колбу ёмкость 100 см<sup>3</sup> наливают из бюретки от 1,0 до 3,0 см<sup>3</sup> (с интервалом 0,25 см<sup>3</sup>) стандартного раствора А, в 1 см<sup>3</sup> которого содержится 0,1 мг азота аммонийного. Добавляют в каждую колбу по 2 см<sup>3</sup> сегнетовой соли и реактива Несслера, доводят до метки безаммиачной дистиллированной водой и перемешивают. Через 10 минут растворы фотометрируют в кю-

вете 20 мм при  $\lambda = 430-440$  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.

### **Ход работы**

Для анализа отбирают пипеткой 5-50 см<sup>3</sup> исследуемой воды или конден-

сата (предварительно отцентрифугированных или профильтрованных через фильтр Шотта №2, если это необходимо), переносят в мерную колбу емкостью 100 см<sup>3</sup>, добавляют по 2 см<sup>3</sup> сегнетовой соли и реактива Несслера, доводят объем до метки безаммиачной дистиллированной водой и перемешивают. Через 10 минут растворы фотометрируют в кювете 20 мм при  $\lambda = 430-440$  мкм относительно холостой пробы, приготовленной так же, как и при построении градуировочного графика.

При определении азота аммонийного концентраций 0,05-2,0 мг/дм<sup>3</sup> 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/дм<sup>3</sup> 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:

$$C_m(N), \text{ мг/дм}^3 = \frac{m(N) \cdot 1000}{V} \quad (2.7)$$

где:  $m(N)$  – масса аммонийного азота, найденная по калибровочному графику, мг; 1000 – пересчет в дм<sup>3</sup>;

$V$  – объём пробы, взятый для анализа, см<sup>3</sup>.

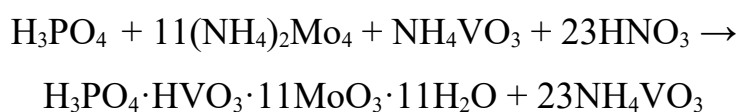
При пересчете азота аммонийного на ион аммония необходимо полученный результат анализа умножить на коэффициент пересчета, равный 1,286.

*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: А (оптическая плотность) – С (концентрация  $P_2O_5$ , мг/см<sup>3</sup>). Измерив оптическую плотность анализируемого раствора, определяют концентрацию  $P_2O_5$  с помощью установленной градуировочной характеристики.

#### **Ход работы**

Приготовление серии стандартных растворов.

В семь пронумерованных мерных колб ёмкостью 100см<sup>3</sup> с помощью бюретки (ёмкостью 50 см<sup>3</sup>) приливают 2, 5, 10, 20, 30, 40, 50 см<sup>3</sup> 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<sup>3</sup>, приливают по 25 см<sup>3</sup> смеси реактивов, доводят объём до метки дистиллированной водой и перемешивают. Через 15минут измеряют оптическую плотность окрашенных растворов с помощью фотоколориметра в кювете с рабочей длиной

$l = 10$  мм при  $\lambda = 440$  нм относительно холостой пробы.

Для приготовления холостой пробы в мерную колбу ёмкостью 100 см<sup>3</sup> приливают 50 см<sup>3</sup> дистиллированной воды, 25 см<sup>3</sup> смеси реактивов, дово-

дят объем 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.

Закрыть 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 <sup>3</sup>	С ( $P_2O_5$ ), мг/см <sup>3</sup>	А
1			
2			
3			
...			
Задача			

Построение градуировочной характеристики

Градуировочная характеристика строится на миллиметровой бумаге в координатах А – С ( $P_2O_5$ ), где А – оптическая плотность раствора, С ( $P_2O_5$ ) – концентрация  $P_2O_5$  в мг/см<sup>3</sup>.

На оси абсцисс откладывают значения концентрации С ( $P_2O_5$ ), мг/см<sup>3</sup> 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  $100\text{ см}^3$ .

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  $C_x$ ,  $\text{мг}/\text{см}^3$ .

### **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-Ламберта-Бера? Приведите его математическое выражение.
9. Какие ограничения и условия применимости закона Бугера-Ламберта-Бера?

10. Как подбирают светофильтры при фотоколориметрических измерениях?

11. Каковы оптимальные условия фотоколориметрических определений?

### **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?

### **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/дм<sup>3</sup> 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.

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  $\varphi_1$ , определяют потенциал другого электрода  $\varphi_2$  и используя уравнение Нернста, рассчитывают концентрацию определяемых ионов:

$$RT \quad \left[ \varphi \parallel \varphi^{\circ} \parallel \right] - \left[ \right] \quad \ln a \quad (2.11)$$

$zF$

где:  $\varphi$  - равновесный электродный потенциал;  $\varphi^{\circ}$  - 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:

$$\varphi = \varphi^{\circ} + \frac{0.059}{z} \ln C \quad (2.12)$$

где:  $C$  - концентрация определяемого иона, моль/дм<sup>3</sup>.

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.

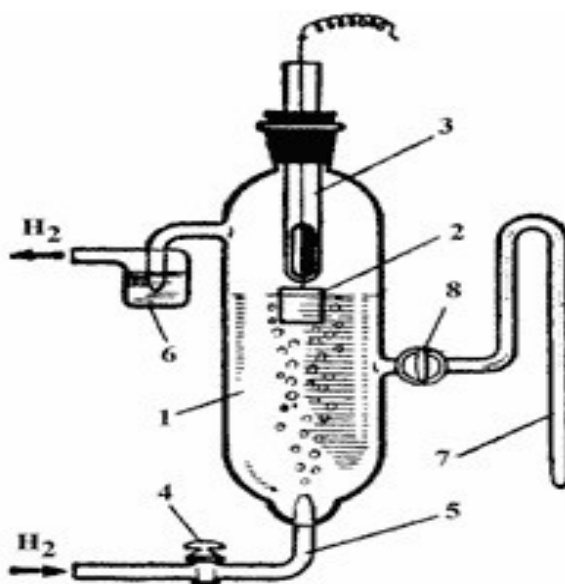


Рисунок 2.7 – Водородный электрод

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/дм<sup>3</sup>, 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  $\text{H}_2\text{SO}_4$  протекает электрохимический процесс:



и возникает потенциал

$$\varphi = \varphi_{2\text{H}^+/\text{H}_2}^0 + \frac{0.059}{z} \cdot \ln a_{\text{H}^+} \quad (2.14)$$

$z$

Потенциал водородного электрода при  $a(\text{H}^+) = 1$  моль/дм<sup>3</sup> 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:  $\text{Pt.H}_2 \mid \text{H}^+$ . Этот электрод является обратимым относительно ионов  $\text{H}^+$ .

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:  $E = \varphi_{\text{Cu}^{2+}/\text{Cu}} - \varphi_{0\text{H}^+/\text{H}_2}$

Поскольку  $\varphi_{0\text{H}^+/\text{H}_2} = 0 \rightarrow \varphi_{\text{Cu}^{2+}/\text{Cu}} = E$

По величине измеренной электродвижущей силы можно рассчитать  $\ln a(\text{Cu}^{2+})$ :

$$\varphi = \varphi_{\text{Cu}^{2+}/\text{Cu}}^{\circ} + \frac{0.059}{z} \ln a(\text{Cu}^{2+}) \quad (2.15)$$

На практике водородный нуль-электрод используют редко ввиду сложности его устройства.

### Хлорсеребряный электрод

Устройство хлорсеребряного электрода показано на рисунке 2.8.

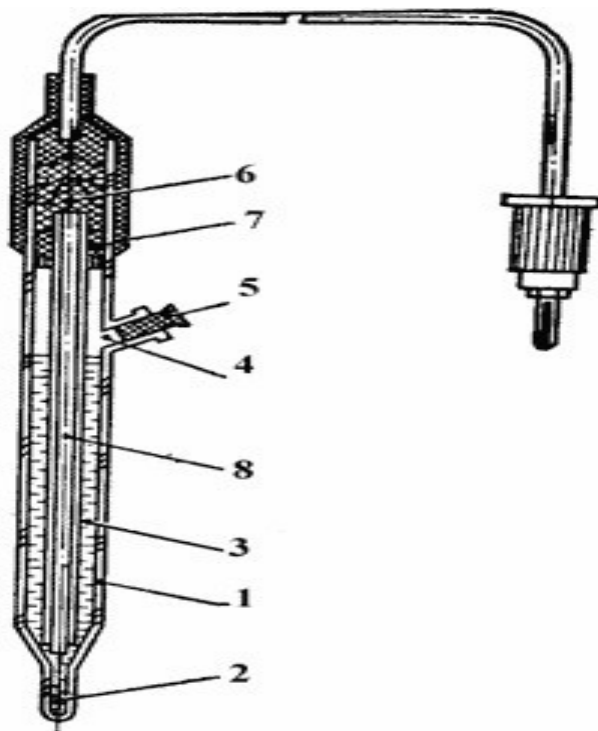


Рисунок 2.8 – Хлорсеребряный электрод

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  $\text{AgCl}$ , которую заливают раствором  $\text{KCl}$  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  $\text{Ag}^+$  определяется ПР ( $\text{AgCl}$ ):

$$\text{ПР}(\text{AgCl}) = a(\text{Ag}^+) \cdot a(\text{Cl}^-), \quad (2.18)$$

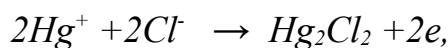
откуда:  $a(\text{Ag}^+) = \text{ПР}(\text{AgCl}) / a(\text{Cl}^-)$ .

Постоянство  $a(\text{Cl}^-)$  обеспечивают использованием насыщенного раствора  $\text{KCl}$ . 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  $\text{KCl}$  относительно  $\text{Hg}_2\text{Cl}_2$ .

На границе металл - раствор протекает реакция



в результате чего возникает потенциал, зависящий от концентрации  $\text{Cl}^-$ . Постоянство  $a(\text{Cl}^-)$  обеспечивается использованием насыщенного раствора  $\text{KCl}$ . 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:

$$\varphi = \varphi^0 + 0.059/z \cdot \lg a(\text{Me}^{n+}) \quad (2.19)$$

### **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.

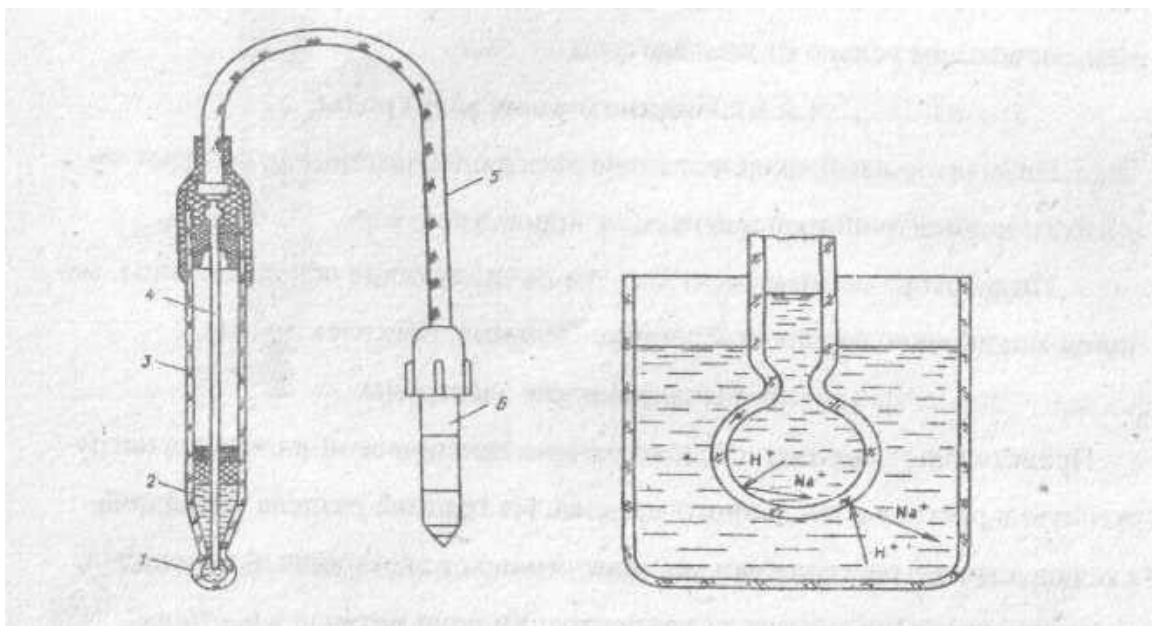


Рисунок 2.9 – Стекланный электрод

Рисунок 2.10 – Механизм возникновения потенциала на стекланный мембране

1 - шарик; 2 - раствор кислоты; 3- мембране корпус;  
4 - контактный полуэлемент; 5 - кабель; 6 - ште-  
кер

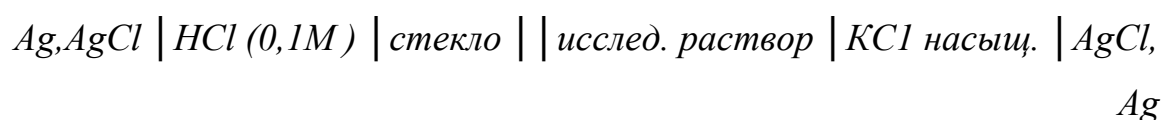
Стекланный электрод представляет собой стекланныю трубку, заканчивающуюся тонкостенным шариком (толщина стенки 0,01 – 0,001 мм). Шарик изготовлен из специального электродного стекла, обладающего высокой электропроводностью, с добавками катионов  $\text{Na}^+$ ,  $\text{K}^+$  или  $\text{Li}^+$ , способных к обмену на  $\text{H}^+$ . Внутри электрода находится стандартный раствор  $\text{HCl}$ , чаще всего 0,1 моль/дм<sup>3</sup> с добавкой хлоридов. Электрод снабжен токоотводом, которым служит серебряная проволока, покрытая  $\text{AgCl}$ . К токоотводу припаивают изолированный провод. Механизм возникновения потенциала на стекланный мембране можно представить следующим образом. Для измерения рН анализируемого раствора применяют электрохимическую систему, состоящую из анализируемого раствора и погруженного в него стекланный электрода (рис.2.7). В результате два раствора – стандартный раствор  $\text{HCl}$  внутри стекланный электрода и анализируемый раствор, оказываются разделенными тонкой мембраной стекланный 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:



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 ( $pH > 13$ ).

### **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 кислотно-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  $\text{Ag}^+$  и ряда анионов, образующих с ионом  $\text{Ag}^+$  труднорастворимые осадки:  $\text{Cl}^-$ ,  $\text{Br}^-$ ,  $\text{I}^-$ ,  $\text{CN}^-$ ,  $\text{CrO}_4^{2-}$  и другие.

Комплексометрическое 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  $\text{Si}^{2+}$  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  $\Delta\varphi^2/\Delta V - V$ . 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).

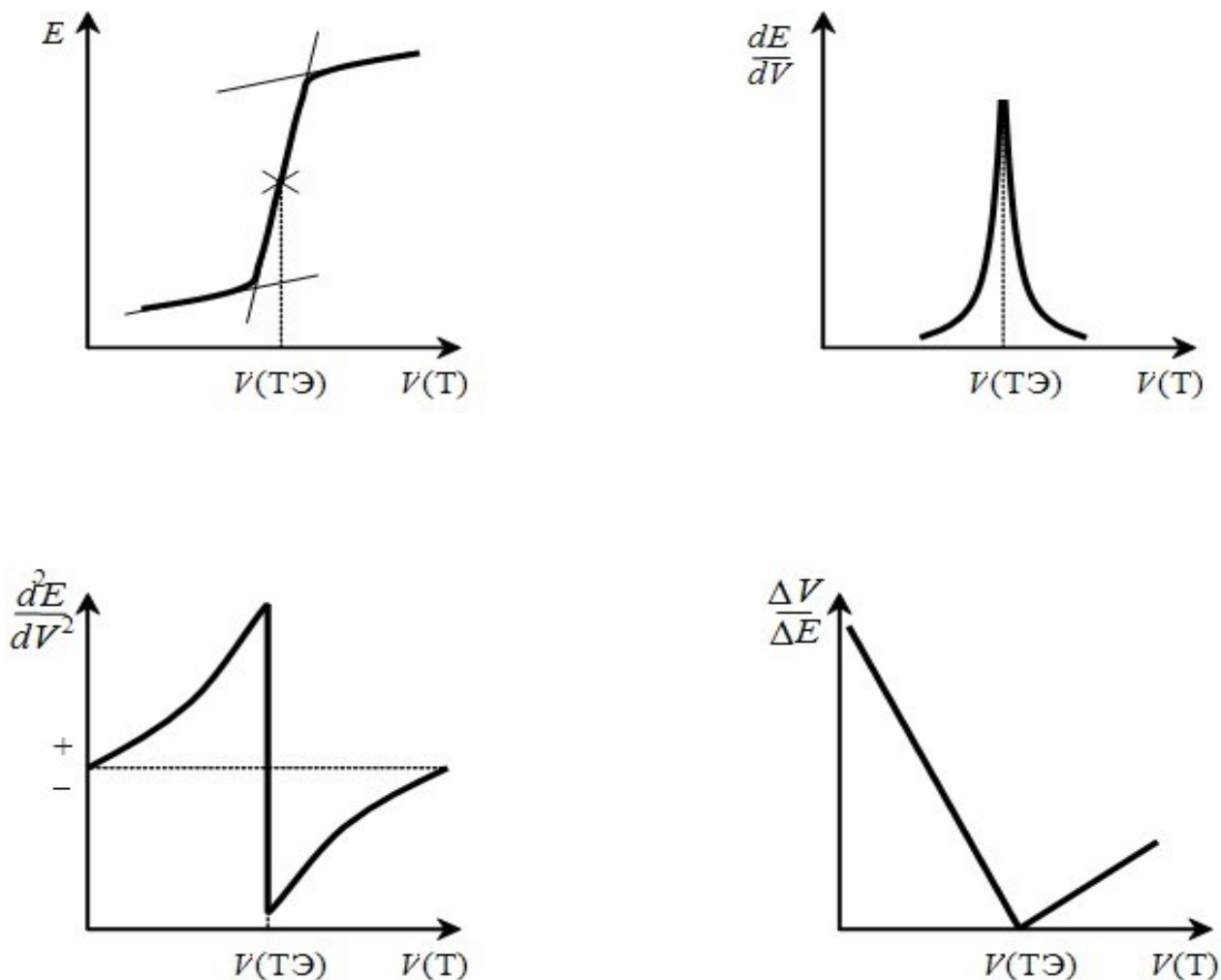


Рисунок 2.11 – Кривые потенциометрического титрования: а) интегральная кривая; б) дифференциальная кривая;

в) кривая титрования по второй производной; г) кривая Грана.

Кривую по методу Грана строят в координатах  $\Delta V/\Delta \varphi$  -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 рас-

творов, 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/дм<sup>3</sup>; 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).

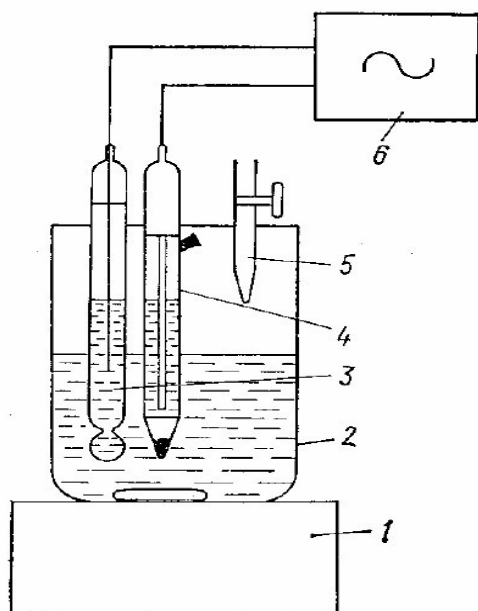


Рисунок 2.12 – Принципиальная схема установки для потенциометрических измерений:

- 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. Пре-

образование Э.Д.С. электродной системы в постоянный ток осуществляется высокоомным преобразователем.

Внешний вид преобразователя и потенциометрической ячейки показан на рис.2.13.

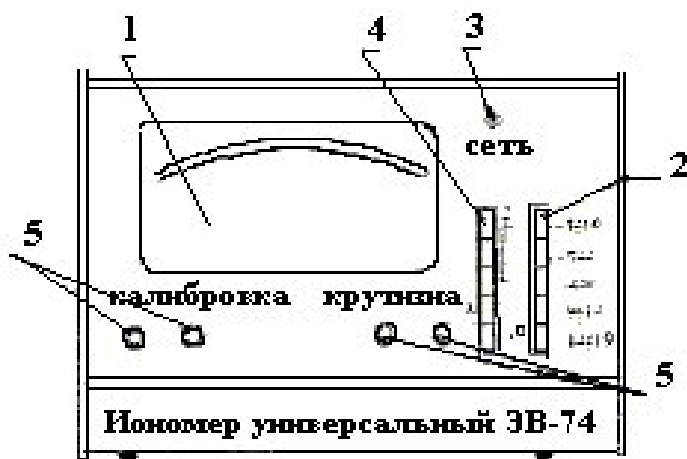


Рисунок 2.13 – Иономер универсальный ЭВ-74

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  $(-1 \div 19)$ ) выбрать более точный диапазон измерений 5: « $1 \div 4$ », « $4 \div 9$ » или « $9 \div 14$ ».

6. При работе в диапазоне « $-1 \div 4$ » отсчет значений рН производится по второй верхней шкале преобразователя.

7. При работе в диапазонах « $4 \div 9$ » или « $9 \div 14$ » отсчет значений рН производится по первой верхней шкале преобразователя с градуировкой « $0 \div 5$ », 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 « $-1 \div 19$ », 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 см<sup>3</sup>.

Колбы емкостью 100 см<sup>3</sup>.

Кислота ортоборная H<sub>3</sub>BO<sub>3</sub> ГОСТ 9656-75; 0,04 моль/дм<sup>3</sup>.

Кислота ортофосфорная H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub> ГОСТ ТУ 6-09-4191 -76; 0,04 моль/дм<sup>3</sup>.

Гидроксид натрия NaOH, ГОСТ 4328-77, 0,2 моль/дм<sup>3</sup>.

Весы аналитические типа ВЛА-200М.

Пипетка емкостью 50 см<sup>3</sup>.

### Ход работы

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<sub>3</sub>BO<sub>3</sub>, H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub>, СН<sub>3</sub>COOH (0,04 моль/дм<sup>3</sup>) с исходным значением рН=1,81.

В шесть колб емкостью 100 см<sup>3</sup> с помощью пипетки вводится по 50 см<sup>3</sup> указанной смеси трех кислот: H<sub>3</sub>BO<sub>3</sub>, H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub>, СН<sub>3</sub>COOH. В каждую колбу со смесью кислот добавляют из бюретки по 7,5; 12,5; 17,5; 22,5; 27,5; 35,0 см<sup>3</sup> раствора щелочи С(NaOH) = 0,2 моль/дм<sup>3</sup>. 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:

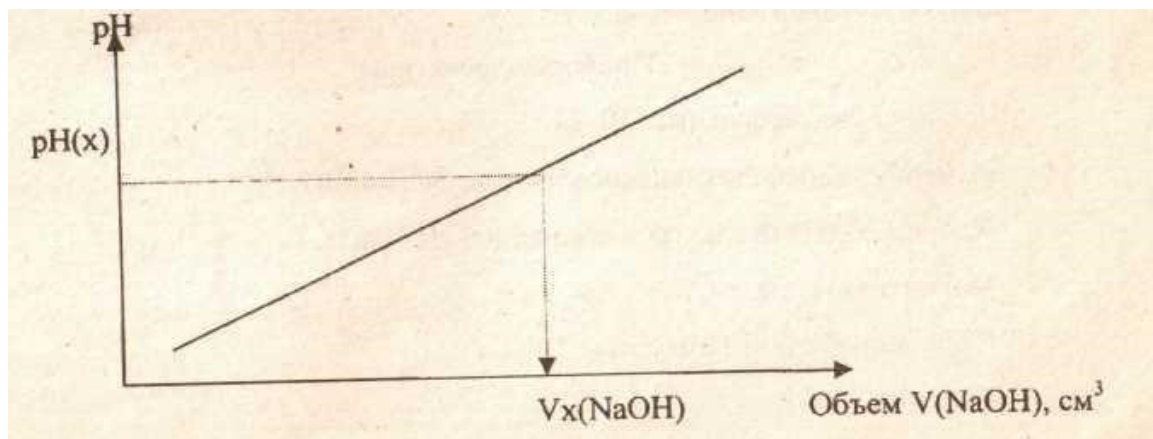
*Таблица 2.4 – Результаты измерений*

V(NaOH), см <sup>3</sup>	Показания ионометра рН	[H <sup>+</sup> ], моль/дм <sup>3</sup>

4. Построение градуировочной характеристики.

4.1. Градуировочная характеристика строится в координатах рН-V(NaOH), см<sup>3</sup>.

4.2. На оси ординат откладываются значения рН шести растворов стандартной серии; на оси абсцисс – объем добавленного раствора щелочи  $C(\text{NaOH}) = 0,2$  моль/дм<sup>3</sup>. Точки соединяются кривой. Получается градуировочная характеристика вида:



5. Определение количества щелочи NaOH в растворе – задаче.

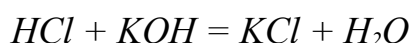
5.1. Задача с неизвестным количеством NaOH выдается в виде раствора в колбе.

5.2. В колбу с анализируемым раствором NaOH пипеткой вводится 50 см<sup>3</sup> буферной смеси 3-х кислот. Полученный раствор тщательно перемешивают. Измерение рН анализируемого раствора NaOH производится в соответствии с алгоритмом.

5.3. Измеренное значение рН наносится на ось ординат градуировочной характеристики и по оси абсцисс определяется соответствующее значение объема щелочи NaOH  $V(x)$ , см<sup>3</sup> 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  $C(\text{KOH})=0,1$  моль/дм<sup>3</sup>. Эквива-



лентный объем КОН 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.

Стеклянный стакан емкостью 100 см<sup>3</sup>.

Бюретка.

Гидроксид калия КОН, ГОСТ4328-77; 0.1 моль/дм<sup>3</sup>.

### **Ход работы**

1. Раствор-задачу с неизвестной концентрацией хлороводородной кислоты получают в стакане емкостью 100 см<sup>3</sup>.

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/дм<sup>3</sup>.

4. Стеклянный 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/дм<sup>3</sup> КОН составляют:

- в интервале 0,0 ÷ 38,0 см<sup>3</sup> КОН по 1,0 см<sup>3</sup>
- в интервале 38,0 ÷ 42,0 см<sup>3</sup> КОН по 0,1 см<sup>3</sup>

- в интервале 42,0 ÷ 50,0 см<sup>3</sup> КОН по 1,0 см<sup>3</sup>

7. Титрование продолжают до достижения рН=12.

8. Результаты потенциометрического титрования заносятся в таблицу 2.5.

Таблица 2.5 – Результаты потенциометрического титрования

Объем титранта V(КОН), см <sup>3</sup>	рН раствора	$\Delta V = V_2 - V_1$ , см <sup>3</sup>	$\Delta рН = рН_2 - рН_1$ , см <sup>3</sup>	$\Delta рН / \Delta V$	С(КОН), моль/дм <sup>3</sup>	V <sub>экв. КОН</sub> , см <sup>3</sup>	V задачи (HCl), см <sup>3</sup>	С задачи (HCl), моль/дм <sup>3</sup>

9. Анализ данных потенциометрического титрования:

9.1. На основании данных таблицы построить интегральную кривую титрования в координатах рН-V(КОН) и дифференциальную кривую титрования в координатах  $\Delta рН / \Delta V - V(КОН)$ .

9.2. По интегральной и дифференциальной кривым титрования определить эквивалентный объем титранта V<sup>кв</sup>(КОН).

Рассчитать концентрацию НО в растворе-задаче на основании закона эквивалентов:

$$C(HCl) = C(КОН) \cdot V^{кв}(КОН) / V(HCl), \text{ моль/дм}^3/$$

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	рТ	Индикатор	рТ
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/дм<sup>3</sup>. 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 CH<sub>3</sub>COOH ( $K_a=1,74 \cdot 10^{-5}$ ), завершение титрования которой фиксируется на кривой титрования по второму скачку рН. Определение эквивалентных объемов раствора титранта, пошедшего на титрование HCl и CH<sub>3</sub>COOH, 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 см<sup>3</sup>.

Бюретка.

Гидроксид калия КОН, ГОСТ4328-77; 0,1 моль/дм<sup>3</sup>.

### Ход работы

1. Раствор-задачу с неизвестным содержанием хлороводородной и уксусной кислот получают в стакане емкостью 100 см<sup>3</sup>.

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  $C(\text{KOH})=0,1$  моль/дм<sup>3</sup>.

4. Стеклообразный наконечник бюретки погружают в анализируемый раствор.

5. Измеряют рН полученного раствора-задачи смеси  $\text{HCl} + \text{CH}_3\text{COOH}$ .

6. Потенциометрическое титрование анализируемого раствора производится определенными порциями раствора титранта КОН по 0,2 см<sup>3</sup>.

7. Титрование продолжают до достижения рН=12.

8. Результаты потенциометрического титрования заносятся в таблицу.

Таблица 2.7 – Результаты потенциометрического титрования

Объем титранта $V(\text{KOH})$ , см <sup>3</sup>	$V$	рН раствора	$\Delta p$ $H = pH_2 - pH_1$ , см <sup>3</sup>	$\Delta pH / \Delta V$	$C(\text{KOH})$ , моль/дм <sup>3</sup>	$V_{\text{экв1KOH}}$ , см <sup>3</sup>	$V_{\text{экв2KOH}}$ , см <sup>3</sup>	$V(\text{HCl} + \text{CH}_3\text{COOH})$ , см <sup>3</sup>	$C(\text{HCl})$ , моль/дм <sup>3</sup>	$C(\text{CH}_3\text{COOH})$ , моль/дм <sup>3</sup>

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 ΔpH/ΔV – V(КОН).

9.2. По дифференциальной кривой титрования определить эквивалентные объемы титранта  $V_{\text{КОН}}^{\text{экв1}}$  и  $V_{\text{КОН}}^{\text{экв2}}$ , пошедшие на титрование HCl и CH<sub>3</sub>COOH соответственно. При этом:

$V_{\text{КОН}}^{\text{экв1}}$  -определяется по 1-му скачку на дифференциальной кривой;

$V_{\text{экв2}}(\text{КОН}) = V_2 \text{ скачок}(\text{КОН}) - V_1 \text{ скачок}(\text{КОН})$  определяется по разности V(КОН), соответствующих I и II скачкам на кривой титрования

9.3. Рассчитать концентрацию HCl в растворе-задаче на основании закона эквивалентов:

$$C(\text{HCl}) = C(\text{КОН}) \cdot V_{\text{экв}}(\text{КОН}) / V_{\text{аликв}}, \text{ моль/дм}^3, C(\text{CH}_3\text{COOH}) = C(\text{КОН}) \cdot V_{\text{экв}}(\text{КОН}) / V_{\text{аликв}}, \text{ моль/дм}^3.$$

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 потенциометрический 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 потенциометрического 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 потенциометрического 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.
- оль.