

НОВОСИБИРСКИЙ ГОСУДАРСТВЕННЫЙ АГРАРНЫЙ
УНИВЕРСИТЕТ

АГРОНОМИЧЕСКИЙ ФАКУЛЬТЕТ

АНАЛИТИЧЕСКАЯ ХИМИЯ

Практикум



Новосибирск 2023

НОВОСИБИРСКИЙ ГОСУДАРСТВЕННЫЙ АГРАРНЫЙ
УНИВЕРСИТЕТ

АГРОНОМИЧЕСКИЙ ФАКУЛЬТЕТ

АНАЛИТИЧЕСКАЯ ХИМИЯ

Практикум

Новосибирск 2023

УДК 543.5 (075)

ББК 24.4 я 7

Б 786 А 64

Составители: д-р биол. наук, проф. *Т.И. Бокова*
канд. биол. наук, доц. *И.В. Васильцова*

Рецензент: д-р. хим. наук, проф. ФГАОУ ВО НИ ТПУ *Е.И. Короткова*

Аналитическая химия: практикум / Новосиб. гос. аграр. ун-т, Агроном. фак.; сост. *Т.И. Бокова, И.В. Васильцова*. – Новосибирск: ИЦ «Золотой колос». - 2023. - 121с.

Практикум содержит основные понятия курса аналитической химии, описание лабораторных работ, задания для индивидуальной самостоятельной работы студентов по основным темам дисциплины «Аналитическая химия».

Предназначен для студентов очной и заочной форм обучения биолого-технологического факультета, обучающихся по направлениям подготовки: 19.03.03 Продукты питания животного происхождения, 19.03.04 Технология продукции и организация общественного питания.

Утвержден и рекомендован к изданию учебно-методическим советом биолого-технологического факультета (протокол № 2 от 14 февраля 2023 г.).

ВВЕДЕНИЕ

В основу практикума положен план лабораторно-практических занятий по аналитической химии, разработанный на кафедре химии Новосибирского государственного аграрного университета.

Практикум состоит из трех разделов: метрологические основы аналитической химии, качественный анализ, количественный анализ.

В приложении приведена характеристика аналитических групп катионов и анионов, классификация титриметрических методов анализа, индикаторов.

Представлен список рекомендуемой литературы.

Аналитическая химия — это наука о методах качественного и количественного изучения состава вещества. В настоящее время химический анализ является одним из основных способов контроля продуктов питания, состава воздуха, воды, почв, удобрений, лекарственных препаратов. В последнее время появилось много частных предприятий по производству полуфабрикатов и готовой продукции, но ни одно производство не может выпускать качественную продукцию, отвечающую всем требованиям государственных стандартов, без лабораторного контроля на всех этапах.

Аналитическая химия имеет огромное практическое значение в жизни общества, она создает средства для химического анализа и обеспечивает его осуществление. Без эффективного химического анализа невозможно функционирование ведущих отраслей народного хозяйства, систем охраны природы и здоровья населения, оборонного комплекса, невозможно развитие многих смежных областей знания. Анализ обеспечивает контроль многих технологических процессов, качества продукции, лекарственных препаратов, контроль окружающей среды и т.д.

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

Аналитическая химия позволяет решать многие задачи:

- выяснить природу вещества (органическое или неорганическое);
- установить формы нахождения отдельных составляющих (ионы, молекулы, атомы) и степени окисления элементов;
- определить состав и содержание главного (основного) компонента и посторонних в нем примесей, а также микропримесей в особо чистых технических объектах;
- установить формулу неизвестного соединения;
- установить структурные элементы и строение соединения.

Анализ может быть качественным и количественным.

Качественный анализ предназначен для определения элементов, ионов, соединений, входящих в состав анализируемого вещества, т.е. он подразумевает обнаружение и идентификацию компонентов анализируемого образца.

Задача количественного анализа – определить количество элементов в соединениях и химических соединений в смесях, т.е. определение концентраций или масс компонентов анализируемого образца.

Исследуя какое-нибудь новое соединение, прежде всего определяют, из каких элементов (или ионов) оно состоит, а затем уже количественные отношения, в которых они содержатся. Поэтому качественный анализ вещества, как правило, предшествует количественному анализу.

Теоретической основой аналитической химии являются знания, полученные при изучении общей, неорганической химии. Большое значение при изучении аналитической химии имеют знания основных законов химии, понятий о концентрации растворов, закона действия масс и химического равновесия, теории электролитической диссоциации, ионных реакций, гидролиза солей.

Аналитическая химия тесно связана с другими науками: физикой, математикой, биологией. Эти связи являются сложными, поэтому иногда очень трудно провести грань между фундаментальными науками. Это еще более усиливает значение аналитической химии в современном научном обществе, а, следовательно, и для подготовки грамотных специалистов, владеющих методами аналитической химии.

Авторы благодарят рецензента – доктора химических наук, профессора ФГАОУ ВО НИ ТПУ Короткову Е.И. за ценные рекомендации при подготовке данного издания.

КРАТКИЕ УКАЗАНИЯ ПО ВЫПОЛНЕНИЮ ЛАБОРАТОРНЫХ РАБОТ

Прежде чем приступить к выполнению лабораторной работы, внимательно прочитайте и осмыслите материал.

Перед непосредственным ее выполнением четко сформулируйте цель работы.

Необходимыми условиями для проведения экспериментальной работы являются аккуратность, внимание и сосредоточенность, что позволяет выработать определенные навыки для проведения опытов.

Ход работы и все наблюдения, отмеченные в ходе работы, результаты опытов и выводы должны быть отражены в лабораторной тетради.

По окончании проведения эксперимента необходимо привести рабочее место в порядок.

ПРАВИЛА ТЕХНИКИ БЕЗОПАСНОСТИ ПРИ РАБОТЕ В ХИМИЧЕСКОЙ ЛАБОРАТОРИИ

При работе в химической лаборатории должное внимание следует уделять мерам предосторожности.

Лучшей мерой предосторожности является работа с малыми количествами реактивов. В этом одно из преимуществ полумикрометода.

Внимательная и аккуратная работа предохранит от пореза рук стеклом, ожогов горячими предметами и концентрированными кислотами или щелочами. При нагревании нельзя держать пробирки и колбы отверстием к себе или к работающему рядом, нельзя наклоняться над отверстием сосуда, в котором протекает реакция.

Если на кожу попала концентрированная кислота, то ее следует тотчас же смыть большим количеством воды, после чего промыть пораженное место раствором соды или разбавленным раствором аммиака; при попадании на кожу щелочи тщательно промыть водой, а затем разбавленным раствором слабой кислоты.

В случае ожогов, полученных от прикосновения к горячей аппаратуре, надо обожженное место закрыть марлей, пропитанной 2%-м раствором перманганата калия или 3%-м раствором танина.

При порезах рук стеклом следует в первую очередь удалить из раны осколки стекла, затем смыть кровь 2%-м раствором перманганата калия и, смазав рану йодной настойкой, забинтовать. Необходимые медикаменты всегда имеются в лабораторной аптечке.

Испытывать газы на запах нужно осторожно: пробирку следует держать в полувывянутой левой руке так, чтобы отверстие находилось ниже уровня носа, и правой рукой направлять к себе слабый ток воздуха. При отравлении сероводородом, хлором, бромом необходимо вывести пострадавшего на воздух.

Огнеопасные вещества, такие как водород, светильный газ, бензин, эфир и другие, надо держать подальше от огня. Каждый студент должен знать, где в лаборатории находятся простейшие средства огнетушения: вода, кошма (одеяло), огнетушитель, а также уметь ими пользоваться.

Надо хорошо запомнить, что в химической лаборатории требуется особая внимательность, добросовестность и аккуратность при выполнении лабораторных работ. Это обеспечит успех работы.

При выполнении лабораторных работ по электрохимическим и оптическим методам анализа запрещается оставлять в лаборатории без присмотра включенные приборы.

ХИМИЧЕСКАЯ ПОСУДА, ИСПОЛЬЗУЕМАЯ ПРИ ПРОВЕДЕНИИ АНАЛИЗА

Химическую посуду, предназначенную для работы в аналитической лаборатории, можно условно разделить на две группы: посуда общего назначения и посуда специального назначения. К посуде общего назначения относят ту, которая обязательно присутствует в лаборатории, и без которой нельзя провести многие работы по анализу, это пробирки, стаканы, колбы, воронки простые и делительные, колбы Бунзена и Эрленмейера (конические), холодильники и др. К посуде специального назначения относят: аппарат Киппа, склянки Тищенко, дефлегматоры, пикнометры, ареометры, приборы для определения температур плавления и кипения и др. К мерной посуде относят: мерные цилиндры, пипетки и бюретки, мерные колбы.

Аппарат Киппа (рис.1) – прибор для получения газов (HCl и др.). Разборку, промывку и зарядку аппарата Киппа производят под тягой.

Ареометры (рис.2) – приборы для определения плотности жидкости. Различают ареометры для жидкости легче воды и для жидкости тяжелее воды. У ареометров первого типа отсчет шкалы производится от 1,000 до 0,700, а у ареометров второго типа – от 1,000 и выше. Измерения плотности ареометром проводят при 20 °С.

Бюретки (рис.3) служат для измерения объема выливаемой жидкости. Бюретки могут быть со стеклянным краном и без крана (с зажимом или специальным шариковым запором). Наиболее часто применяются бюретки на 25 и 50 мл. Деления бюретки соответствуют миллилитрам и их десятым долям. В лабораторной практике бюретки в основном используются для титрования. Крепление бюретки для титрования изображено на рис.3 г.

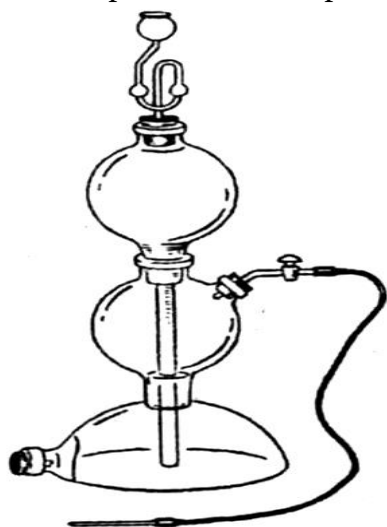


Рис.1. Аппарат Киппа

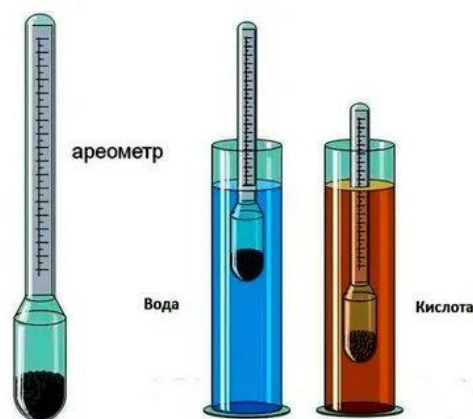


Рис.2. Ареометры для определения плотности жидкости

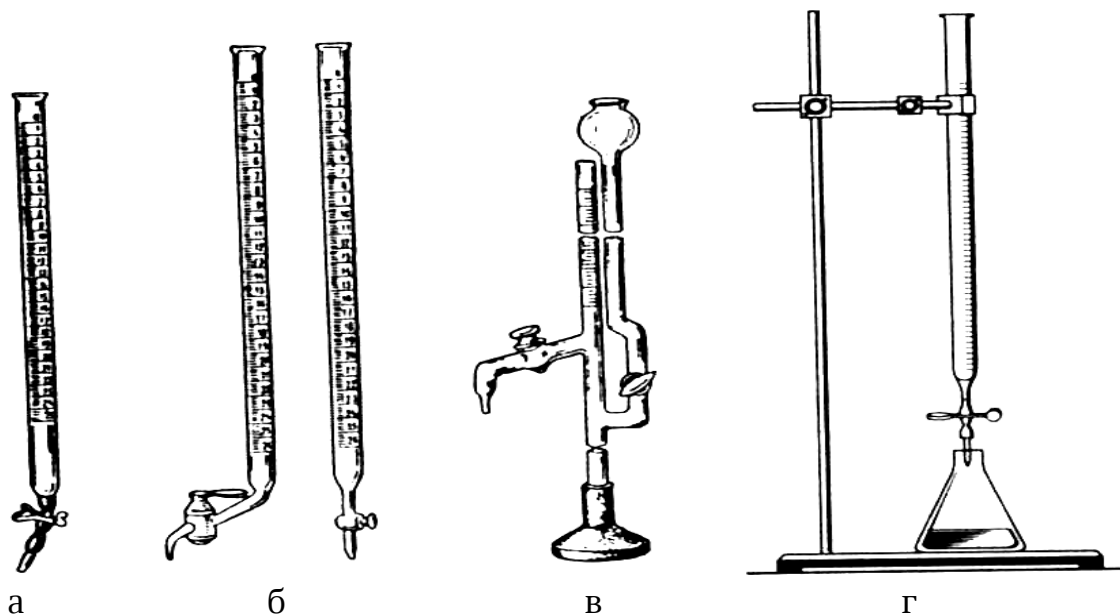


Рис.3. Бюретки: а – с зажимом Мора; б – с краном; в – микробюретка; г – крепление бюретки

Бюксы стеклянные (рис.4) с притертыми крышками служат для взвешивания твердых и жидких веществ, а также для их хранения. Воронки стеклянные (рис.5) простые с длинной ножкой (а) служат для переливания жидкостей и фильтрования, а воронки с короткой широкой ножкой (б) — для пересыпания порошкообразных веществ. При необходимости разделения несмешивающихся жидкостей используют делительные воронки (в), которые представляют собой толстостенные цилиндры, на короткой ножке которых расположен кран. Верхняя часть воронки закрывается пробкой.



Рис. 4. Бюксы стеклянные.

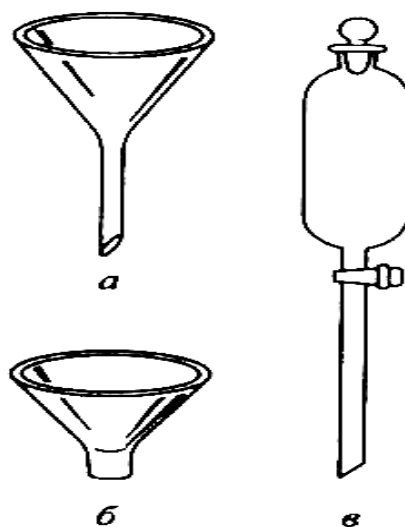


Рис. 5. Воронки стеклянные:
а – с длинной ножкой, б – с широкой ножкой,
в – делительная воронка

Дефлегматоры (рис.6) применяют для более тщательной фракционной перегонки. В верхнее отверстие дефлегматора вставляют термометр, а с помощью отводной трубки (в верхней части) дефлегматор соединяют с холодильником. Капельницы (рис. 7) используют в основном для хранения инди-

каторов, а также для отмеривания жидкостей каплями. Колбы конические Эрленмейера (рис.8), часто применяют при титровании. Конические колбы бывают различной вместимости. Нагревают содержимое в них только через асбестированную сетку или на бане.

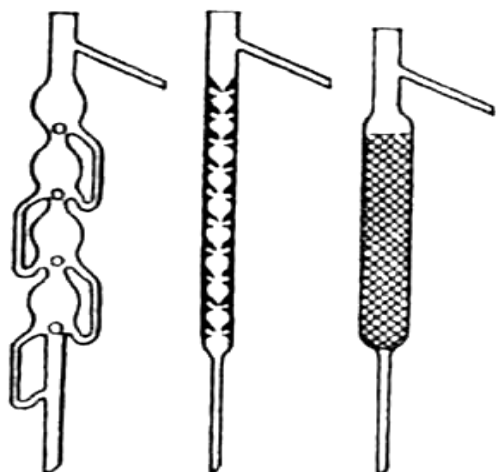


Рис.6. Дефлегматоры:
а – шариковый; б – «ёлочка»;
в – с насадкой

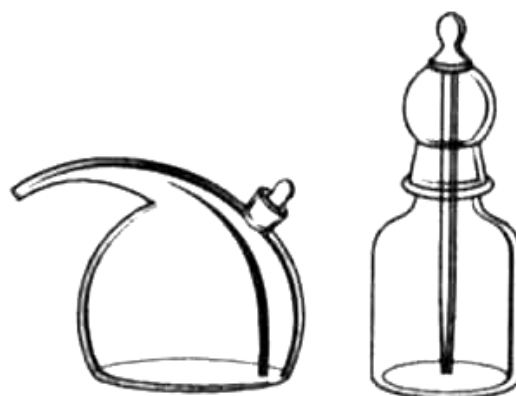


Рис.7. Капельницы

Колбы мерные (рис.9) используют для приготовления растворов точной концентрации. Они имеют удлиненную узкую шейку, на которой нанесена кольцевая черта, показывающая уровень наполнения. В отличие от бюреток и пипеток мерные колбы рассчитаны обычно не на выливание, а на вливание определенного объема жидкости. Для количественного анализа наиболее часто используют мерные колбы вместимостью 50; 100; 200; 250; 500 и 1000 мл.



Рис. 8. Колбы конические Эрленмейера

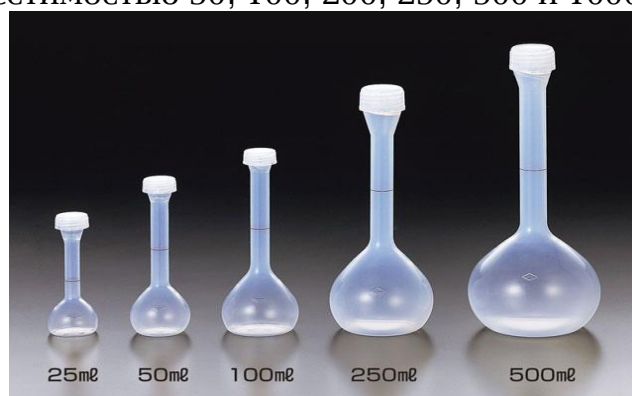


Рис. 9. Колбы мерные

Колбы химические (рис.10) бывают круглодонные и плоскодонные. Последние широко используются в аналитической практике. Служат для хранения жидких реактивов и растворов. Круглодонные колбы применяют для нагревания жидкостей и растворов.



Рис. 10 Колбы круглодонные

Пробирки (рис.11): обычно применяют стеклянные цилиндрические и конические вместимостью 2-5 мл. Цилиндрические пробирки используют для проведения качественных реакций, а конические — для реакций осаждения (разделение ионов и отделение раствора от осадка центрифугированием).

Пипетки простые (рис.12) представляют собой стеклянные трубки диаметром 4 - 5 мм, длиной 25 - 40 мм. На один конец трубки надевают резиновый баллончик, а другой конец оттягивают до образования капилляра и слегка оплавливают его конец. Такие капиллярные пипетки применяют для отбора проб анализируемых растворов, отделения центрифугата от осадков, внесения реактивов и т.д. Для этих целей пригодны и обычные медицинские пипетки.

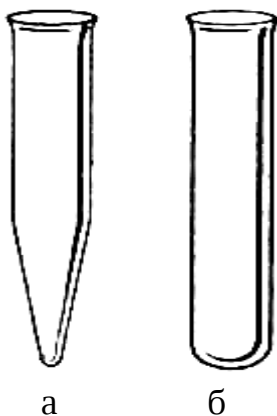


Рис. 11. Пробирки: а – конусные; б – круглодонные

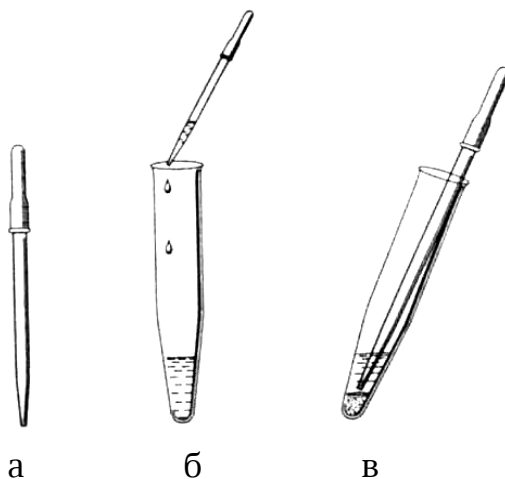


Рис. 12. Пипетки простые: а – капиллярная пипетка с резиновым баллончиком; б – положение пипетки при прибавлении реактива; в – отделение центрифугата от осадка

Пипетки мерные (градуированные и пипетки Мора) – длинные узкие трубки с расширением в середине (рис.13). На узкой верхней части имеется специальная метка. Мерные пипетки служат для отбора точно отмеренного объема раствора (жидкости). Для этого оттянутый (нижний) конец пипетки глубоко погружают в жидкость и через верхний конец с помощью груши осторожно засасывают раствор. При этом нужно добиться, чтобы раствор заполнил пипетку выше метки приблизительно на 2 - 3 мм. Затем быстро закрывают верхнее отверстие пипетки пальцем и вынимают ее из жидкости. Осторожно манипулируя пальцем, выпускают лишнюю жидкость до тех пор,

A photograph showing four medical devices arranged vertically against a dark background. From top to bottom: 1. A long, thin needle with a clear plastic hub and a long, thin needle. 2. A similar needle with a clear plastic hub and a long, thin needle. 3. A long, thin needle with a clear plastic hub and a long, thin needle. 4. A long, thin needle with a clear plastic hub and a long, thin needle.

Посуда фарфоровая (рис.14), она используется для выпаривания жидкостей (стаканы, чашки), для фильтрования растворов (воронки), для измельчения образцов (ступка с пестиком), для прокаливания веществ (тигли).



a

6

B

 Γ



д

е

Рис. 14. Посуда фарфоровая: а – стаканы; б – чашка для выпаривания жидкости; в – ступка с пестиком; г – тигель; д – шпатели; е – воронка Бунзена

Пикнометр (рис.15) – прибор для определения относительной плотности. В течение 10 - 15 мин пикнометр термостатируют при 20°C. Избыток жидкости убирают кусочком фильтровальной бумаги. Пикнометр тщательно вытирают снаружи и взвешивают на аналитических весах. Ту же операцию проводят с дистиллированной водой.

Промывалка (рис.16) применяется для споласкивания лабораторной посуды дистиллированной водой, для добавления дистиллированной воды к раствору, промывания осадков и т. д.



Рис. 15. Пикнометр



Рис. 16. Промывалка

Установка для фильтрования холодных растворов через стеклянную воронку изображена на рис.17. На штативе крепится стеклянная воронка, под которую ставят стакан. В воронку помещают бумажный фильтр.

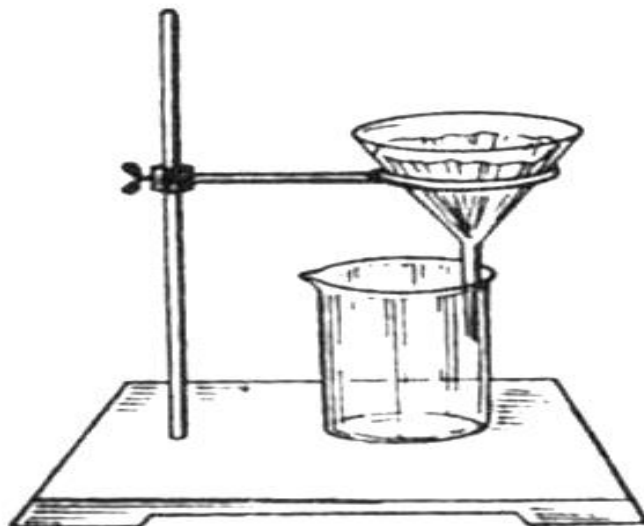


Рис. 17. Установка для фильтрования холодных растворов через стеклянную воронку

Холодильники (рис. 23) служат для охлаждения и конденсации паров, образующихся при кипении жидкостей. Существует несколько типов холодильников. В химической практике наиболее широко используется холодильник Либиха. Он бывает нисходящим и обратным. Нисходящий холодильник применяют в установках для простой перегонки, а также для перегонки при уменьшенном давлении. В этом случае его крепят к установке с небольшим наклоном в сторону приемника для перегоняемой жидкости. Если же холодильник используют как обратный, то его крепят в штативе строго вертикально. В этом положении он используется для конденсации паров долго кипящей жидкости. Охлажденная вода подключается со стороны нижнего отвода.

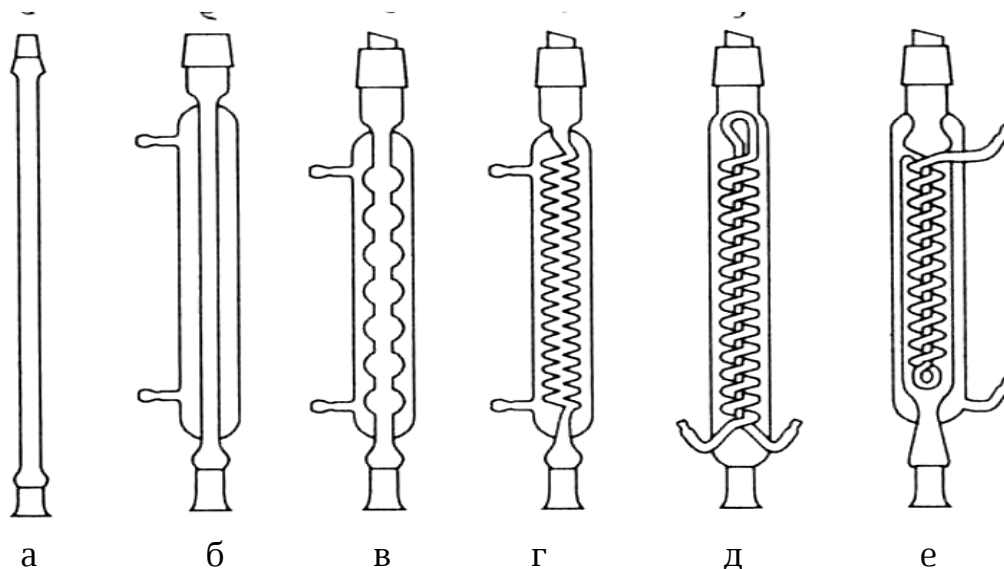


Рис.18. Холодильники: а – воздушный; б – Либиха; в – обратный шариковый; г – обратный с охлаждаемой спиралью (змеевиковый); д – обратный с охлаждаемой спиралью (Димрота); е – обратный с двойным охлаждением (рубашкой и охлаждающей спиралью)

Цилиндры мерные (рис.19) используют для измерения жидких реактивов, для приготовления растворов приблизительной концентрации (но не для точного измерения объемов).

Эксикаторы (рис.20) — емкости из толстостенного стекла, предназначенные для высушивания твердых веществ. Различают обычные и вакуум-эксикаторы. В последних на крышке имеется тубус, в который на резиновой пробке вставляют трубку с краном. Эту трубку через манометр и предохранительную склянку соединяют с водоструйным насосом (рис.21) и создают в эксикаторе вакуум. Вещество, которое подвергают сушке, на часовом стекле или в чашке Петри ставят на фарфоровую подставку, лежащую на выступающих бортах средней части эксикатора. В качестве осушающего агента применяют безводные хлорид кальция, сульфат магния, натронную известь, оксид фосфора (V) и др.

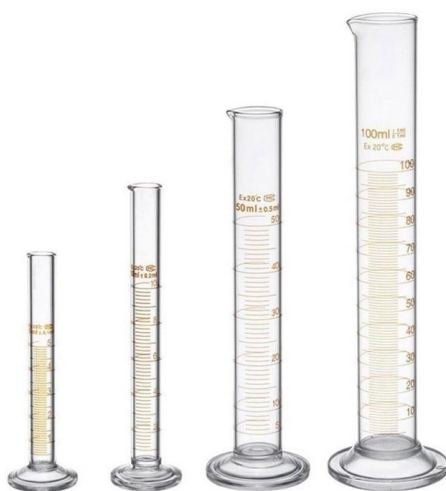


Рис. 19. Цилиндры мерные



а



б

Рис. 20. Эксикаторы: а – обычный, б – вакуумный



Рис. 21. Водоструйный вакуумный насос

Требования к чистоте химической посуды

Приступать к выполнению химического анализа можно только тогда, когда под рукой у химика-аналитика будет необходимый набор химической посуды. Обязательно и другое требование: посуда всегда должна быть чистой, от этого зависит результат анализа. Лабораторную посуду моют сначала водопроводной водой, а загрязненные места оттирают «ершами». Но бывает, что и это не помогает. Тогда посуду наполняют «хромовой смесью» (насыщенный раствор $K_2Cr_2O_7$ в концентрированной серной кислоте). Эту смесь готовят из расчета: вода — 100 мл, $K_2Cr_2O_7$ — 6 г, серная кислота — 100 мл. Следует помнить, что обращение с «хромовой смесью» требует особой осторожности. Нельзя допускать, чтобы она попала на тело или одежду. Наполненную «хромовой смесью» посуду обычно оставляют на ночь. После мытья посуду тщательно ополаскивают несколько раз дистиллированной водой и сушат. Можно применять методы холодной (без нагревания) и горячей (с нагреванием) сушки. В первом случае вымытую посуду надевают на колышки специальной доски, обычно висящей над раковиной, и оставляют до тех пор, пока посуда не высохнет. Во втором случае посуду сушат струей горячего воздуха, поступающей из воздуходувки.

ПРИБОРЫ, ИСПОЛЬЗУЕМЫЕ ПРИ ХИМИЧЕСКОМ АНАЛИЗЕ

Баня водяная (рис.22) применяется для нагревания растворов до $100^{\circ}C$. Бани бывают различных конструкций (круглая или четырехугольная), со съемными кольцами для размещения колб, фарфоровых чашек, стаканов, пробирок.



а



б

Рис. 22. Бани водяные:

а – со снимаемыми кольцами; б – с отверстиями для колб

Муфельная (или тигельная) электрическая печь (рис.24) используется для прокаливания осадков. Обычно применяют печь, которой можно прокалывать одновременно от 12 до 25 тиглей с осадками. Температура муфельной (или тигельной) печи может достигать $800 \div 1200^{\circ}\text{C}$ (и выше). Муфельные печи включают в электрическую сеть через реостат, позволяющий регулировать температуру.

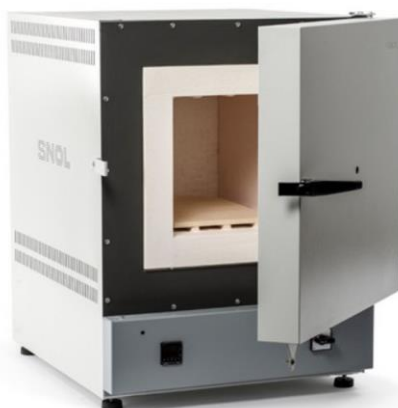


Рис. 23. Муфельная (или тигельная) электрическая печь

Центрифуга (рис.24) служит для отделения осадка от раствора. Она представляет собой металлический барабан, в котором на роторе электродвигателя укреплена пластина с гильзами (гнездами) для пробирок. Отделение осадков происходит под действием центробежной силы, развивающейся при быстром вращении ротора (до 1000 об/мин). Существуют и ручные центрифуги, в которых центробежная сила создается с помощью ручного усилия. Для безопасности работы барабан центрифуги закрывается крышкой, которая удерживается специальными зажимами



Рис. 24. Центрифуга

Шкафы сушильные электрические (рис.25) незаменимы для высушивания осадков. Шкафы снабжены терморегулятором, который автоматически поддерживает необходимую температуру внутри шкафа. Температура контролируется термометром и ретируется переключателем. Внутри шкафа имеются полки с отверстиями, в которые помещают воронки с осадками.



Рис. 25. Шкаф сушильный

В штативе металлическом (рис.26) при помощи муфт, лапок и колец закрепляют различные приборы, холодильники, колбы, делительные воронки и др.



Рис. 26. Штатив металлический с набором муфт, лапок, колец

Современная лаборатория химического анализа оснащена множеством специфичных приборов и разнообразным оборудованием. Со всеми приборами, а также с назначением их и правилами работы следует предварительно хорошо ознакомиться; многие из них требуют основательного изучения и практического освоения.

1. МЕТРОЛОГИЧЕСКИЕ ОСНОВЫ АНАЛИТИЧЕСКОЙ ХИМИИ

Химический анализ – многостадийный процесс. Можно выделить следующие этапы анализа любого объекта: постановка задачи, выбор метода и схемы анализа, отбор пробы, подготовка пробы к анализу, проведение измерения, обработка результатов измерений. Это деление условно: каждый этап может быть относительно сложным и состоять из многих отдельных стадий. В данном разделе рассмотрим выбор метода химического анализа и обработку результатов измерений, а также некоторые общие положения этапа «измерения».

Основная задача химического анализа – определение количества вещества, поэтому прежде чем перейти к рассмотрению этапов анализа, условимся о единицах количества вещества и способах выражения концентрации, которые будут использованы в этой книге.

1.1. Единицы количества вещества и способы выражения концентраций

Единицы количества вещества

Моль. За единицу количества вещества принят один моль. Это такое количество вещества, которое содержит столько условных частиц, сколько атомов содержится в 0,012 кг углерода – 12, т.е. $6,02045 \cdot 10^{23}$.

Для обозначения количества молей вещества используют символ n .

Молярная масса (M) – это масса 1 моля вещества. Если имеется вещество массой m , то $M = m/n$. Молярная масса имеет размерность г/моль.

Молярный объем (V_0) – это объем 1 моля вещества при нормальных условиях. Обычно эту величину используют для газов, в этом случае $V_0 = 22,4$ моль/л.

Молярный заряд (Q) – это общий заряд 1 моля вещества. Для однозарядных частиц $Q = 96485 \text{ Кл} \cdot \text{моль}^{-1}$ (число Фарадея, F), для z -зарядных $Q = zF$.

Способы выражения концентрации

Концентрацией раствора называется содержание растворенного вещества в единице массы или объема раствора, или растворителя. Концентрации выражаются многими способами.

Процентная концентрация, или массовая доля вещества, выражается числом граммов растворенного вещества, содержащихся в 100 г раствора:

$$C = \frac{m(\text{в-ва})}{m(\text{р-ра})} \cdot 100 \%,$$

где $m(\text{р-ра}) = V \cdot \rho$. Здесь V – объем раствора, мл; ρ – плотность раствора, г/мл.

Например, 12%-й раствор поваренной соли — это раствор, в 100 г которого содержится 12 г соли и 88 г H_2O .

Молярная концентрация выражается числом молей растворенного вещества, содержащихся в 1 л раствора:

$C_m = m(\text{в-ва}) M(\text{в-ва}) V(\text{р-ра, л}), (\text{моль/л}).$

Молярная концентрация эквивалентов, или нормальная концентрация, выражается числом моль-эквивалентов растворенного вещества в 1л раствора:
 $C_n = m(\text{в-ва}) M_{\text{э}}(\text{в-ва}) \cdot V(\text{р-ра, л}), (\text{моль/л}).$

Молярная масса эквивалентов кислоты: $M_{\text{э}} = M(\text{к-ты}) \Sigma \text{H}^+.$

Молярная масса эквивалентов основания: $M_{\text{э}} = M(\text{осн}) \Sigma (\text{OH})^-.$

Молярная масса эквивалентов соли: $M_{\text{э}} = M(\text{соли}) \text{заряд катиона} \cdot \text{кол-во катионов}.$

Титр – масса растворенного вещества в 1 мл раствора:

$T = m(\text{в-ва}) V(\text{р-ра, мл}), (\text{г/мл}).$

Титр связан с молярной концентрацией эквивалентов формулой

$T(B) = C_{\text{э}}(B) \cdot M_{\text{э}}(B) / 1000.$

Часто состав раствора или других объектов выражают в доле компонента от общего количества вещества.

«Доля» означает отношение числа частей компонента к общему числу частей объекта. В зависимости от выбранной единицы различают мольную (α), массовую (ω), объемную (φ) доли:

$$\alpha = \frac{n_i}{\sum n}, \quad \omega = \frac{m_i}{\sum m}, \quad \varphi = \frac{V_i}{\sum V}.$$

Долю выражают в процентах (массовую долю, выраженную в процентах, называют *процентной концентрацией*).

1.2. Выбор метода анализа

Метод – это совокупность принципов, положенных в основу анализа безотносительно к конкретному объекту и определяемому веществу.

Методика – подробное описание всех условий и операций проведения анализа определенного объекта.

Чувствительность метода или методики – определяется тем минимальным количеством вещества, которое можно обнаруживать или определять данным методом.

Избирательность метода

Необходимо учитывать физические свойства анализируемого объекта: его агрегатное состояние, летучесть, гигроскопичность, механическую прочность и т.д. Определяющими при выборе метода анализа являются химические свойства образца. При этом важно знать и принимать во внимание: химические свойства основы образца, часто называемой матрицей анализируемого объекта; качественный химический состав образца; химические свойства определяемого компонента и сопутствующих примесей.

Точность анализа – это собирательная характеристика метода или методики, включающая их правильность и воспроизводимость.

Экспрессность метода

Требование к *экспрессивности*, т.е. скорости проведения анализа, часто выдвигается как одно из основных при выборе метода или методики анализа.

Стоимость анализа

При выборе метода анализа нередко большую роль, особенно при проведении серийных и массовых анализов, играет *стоимость химического анализа*, куда входит стоимость используемой аппаратуры, реактивов, рабочего времени аналитика и иногда самой анализируемой пробы.

Автоматизация анализа

При проведении массовых однородных анализов следует выбирать метод, допускающий автоматизацию анализа, которая позволяет облегчить труд аналитика, заменив многие ручные, трудоемкие операции автоматическими, снизить погрешности отдельных операций, увеличить скорость проведения анализа, снизить его стоимость, проводить анализ на расстоянии и т.д.

Аналитический сигнал. Измерение

После отбора и подготовки пробы наступает стадия химического анализа, на которой и проводят обнаружение компонента или определение его количества. С этой целью измеряют *аналитический сигнал*. В отдельных случаях возможно непосредственное определение содержания.

В случае необходимости обнаружения какого-либо компонента обычно фиксируют *появление* аналитического сигнала – появление осадка, окраски, линии в спектре и т.д. Появление аналитического сигнала должно быть надежно зафиксировано. При определении количества компонента измеряют *величину* аналитического сигнала: массу осадка, силу тока, интенсивность линии спектра и т.д.

При измерении аналитического сигнала учитывают наличие полезного аналитического сигнала, являющегося функцией содержания определяемого компонента, и *аналитического сигнала фона*, обусловленного примесями определяемого компонента и мешающими компонентами в растворах, растворителях и матрице образца, а также «шумами», возникающими в измерительных приборах, усилителях и другой аппаратуре.

На основании существующей зависимости между аналитическим сигналом и содержанием находят концентрацию определяемого компонента. Обычно при этом используют методы *градуировочного графика*, стандартов или добавок. Описанные в литературе другие способы определения содержания компонента, как правило, являются модификацией этих трех основных методов.

Во всех методах определения неизвестного содержания компонента используют функциональную зависимость $y = Sx$. *Коэффициент чувствительности* S (иногда его называют просто чувствительность) характеризует отклик

аналитического сигнала на содержание компонента. *Коэффициент чувствительности* – это значение первой производной градуировочной функции при данном определенном содержании.

При проведении химического анализа обычно не ограничиваются *единичным определением*, а проводят несколько *параллельных определений* (как правило, 3-5) для одной и той же пробы в одинаковых условиях. Средний результат параллельных определений называют *результатом анализа* и обозначают через $\bar{x}$ или $\bar{c}$. Отклонение результата анализа от истинного содержания определяемого компонента называют *погрешностью* (или *ошибкой*) определения.

Погрешности химического анализа

Погрешностью измерения называют отклонение результата измерения от истинного значения измеряемой величины.

КЛАССИФИКАЦИЯ ПОГРЕШНОСТЕЙ ХИМИЧЕСКОГО АНАЛИЗА

По способу вычисления погрешности можно разделить на абсолютные и относительные.

❖ **Абсолютная погрешность** равна разности между средним из измеренных значений величины ($\bar{x}$) и истинным значением ($x_{\text{истин.}}$) этой величины:

$$\Delta_{\text{абс.}} = \bar{x} - x_{\text{истин.}}$$

В зависимости от знака абсолютные погрешности могут быть разделены на положительные и отрицательные.

$$\Delta_{\text{абс.}} = x_i - x_{\text{истин.}} \quad (\text{погрешности единичных определений})$$

❖ **Относительная погрешность** может быть выражена в долях или процентах:

$$\Delta_{\text{отн.}} = \frac{\bar{x} - x_{\text{истин.}}}{x_{\text{истин.}}} \quad \Delta_{\text{отн.}} \% = \frac{\bar{x} - x_{\text{истин.}}}{x_{\text{истин.}}} \cdot 100\%$$

Относительная погрешность обычно берется по модулю и знака не имеет.

5

Отношение абсолютной погрешности измерения к истинному значению измеряемой величины называется *относительной погрешностью* измерения.

Погрешность измерения, которая при повторных измерениях остается постоянной или закономерно изменяется, называется *систематической погрешностью*.

Погрешность, которая при повторных измерениях изменяется случайным образом, называется *случайной погрешностью* измерения.

Грубые погрешности, существенно превышающие ожидаемые при данных условиях, называются *промахами*.

•Контрольные вопросы и упражнения для самостоятельной работы

1. Единицы количества вещества Способы выражения концентрации растворов.
2. Содержание аскорбиновой кислоты в настое шиповника составляет 5,5 мг в 1 л. Плотность раствора принять равной 1 г/мл. Выразить содержание аскорбиновой кислоты в массовой доле.
3. Как рассчитать фактор эквивалентности кислот, оснований, солей?
4. Указать фактор эквивалентности и молярную массу эквивалента фосфорной кислоты в следующих реакциях:
$$\text{H}_3\text{PO}_4 + \text{KOH} = \text{KH}_2\text{PO}_4 + \text{H}_2\text{O};$$
$$\text{H}_3\text{PO}_4 + 2\text{KOH} = \text{K}_2\text{HPO}_4 + \text{H}_2\text{O};$$
$$\text{H}_3\text{PO}_4 + 3\text{KOH} = \text{K}_3\text{PO}_4 + \text{H}_2\text{O}.$$
5. Написать математические выражения закона эквивалентов.
6. Что такое метод и методика проведения анализа?
7. Чем определяется чувствительность метода или методики анализа?
8. Что такое экспрессность метода?
9. Привести 5-7 примеров аналитических сигналов, измерение которых лежит в основе методов химического анализа.
10. Что называют погрешностью химического анализа? Какие погрешности бывают?
11. Рассчитать, сколько моль и моль-эквивалентов составляют 11,2 г $\text{Ba}(\text{OH})_2$.
12. Рассчитать, сколько моль и моль-эквивалентов составляют 0,78 г $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$.
13. Рассчитать, сколько моль и моль-эквивалентов составляют 5,18 г H_3PO_4 .
14. Сколько граммов H_2SO_4 нужно для приготовления 300 мл 1,5 М раствора?
15. Сколько граммов H_2SO_4 содержится в 3,5 л 0,2 н раствора кислоты?
16. Определить эквивалентную концентрацию раствора $\text{Ba}(\text{OH})_2$, в 300 мл которого содержится 0,24 г вещества.
17. Определить массу NaOH , содержащегося в 200 мл 0,2 н раствора.
18. Определить молярную концентрацию, молярную концентрацию эквивалента и титр раствора, 2 л которого содержат 9,8 г H_3PO_4 .
19. Какова молярность, нормальность и титр раствора, в 200 мл которого содержится 24 г AlCl_3 ?
20. Вычислить молярную и нормальную концентрацию раствора сульфата калия, в 20 мл которого содержится 1,74 г растворенного вещества.
21. Рассчитать молярную концентрацию, молярную концентрацию эквивалента, а также титр раствора Na_2CO_3 , приготовленного растворением навески 5,3 г в объеме 1100 мл.
22. Рассчитать молярную концентрацию, молярную концентрацию эквивалента, а также титр раствора AgNO_3 , приготовленного растворением соли массой 0,45 г в объеме 350 мл.
23. Сколько граммов 20%-го раствора HCl нужно для приготовления 3 л 3 н раствора кислоты?
24. Плотность раствора CaCl_2 с концентрацией 10% равна 1,08 г/мл. Определить молярную концентрацию, молярную концентрацию эквивалента

и титр этого раствора.

25. Плотность раствора соды (Na_2CO_3) с концентрацией 2 М составляет 1,14 г/мл. Определить процентную концентрацию этого раствор

26. Сколько миллилитров 96%-й серной кислоты ($\rho=1,84$ г/мл) нужно взять для приготовления 300 мл 0,5 М раствора?

27. Вычислить молярную концентрацию 20%-го раствора хлорида цинка, плотность которого 1,188 г/мл.

28. В каком объеме 0,1 н раствора содержится 8 г CuSO_4 ?

29. Какой объем 0,1 М раствора фосфорной кислоты можно приготовить из 75 мл 0,75 н раствора?

30. Смешаны 300 мл 1,2 М ($\rho=1,06$ г/мл) и 200 мл 2 М ($\rho=1,08$ г/мл) растворов $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$. Какова молярная концентрация полученного раствора ($\rho=1,07$ г/мл)?

2. КАЧЕСТВЕННЫЙ АНАЛИЗ

Качественный анализ – совокупность химических, физико-химических, физических методов, применяемых для обнаружения и идентификации элементов, ионов или соединений, входящих в анализируемое вещество, или смесь веществ.

В зависимости от того, какое количество вещества используют при выполнении аналитических реакций, различают: макро-, полумикро-, микро- и ультрамикрометоды качественного анализа.

При макроанализе исследуют сравнительно большие количества вещества (0,5—1 г) или 20—50 мл растворов. Реакции проводят в обычных пробирках (емкостью 10—20 мл), химических стаканах.

При микроанализе обычно имеют дело с примерно в 100 раз меньшими количествами исследуемого вещества, т.е. с несколькими миллиграммами твердого вещества или с несколькими десятками долями миллилитра раствора. При этом пользуются высокочувствительными реакциями, позволяющими обнаружить присутствие отдельных составных частей даже при малом содержании их в исследуемом веществе.

Полумикроанализ занимает промежуточное положение между макро- и микроанализом. Количество исследуемого вещества составляет в этом методе приблизительно 50 мг твердого вещества или 1 мл раствора.

При ультрамикромикроанализе исследованию подвергают количества вещества меньше 1 мг.

В основе качественного анализа лежат аналитические реакции, с помощью которых обнаруживают составные части исследуемого объекта.

Аналитические реакции – это реакции, используемые для качественного и количественного анализа и сопровождающиеся аналитическим сигналом.

Аналитический сигнал – это внешний эффект, позволяющий судить об осуществлении химического процесса: выпадении или растворении осадка, изменении окраски раствора, выделении газа, тепла, появлении запаха, изменении электропроводности и т.д.

Происходящее химическое превращение называется аналитической реакцией, а вещество, его вызывающее, — реагентом.

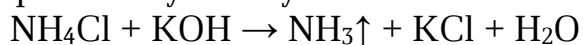
Требования к аналитическим реакциям:

1. Реакция должна протекать быстро, практически мгновенно.
2. Реакция должна быть необратимой, т. е. протекать преимущественно в одном направлении.
3. Реакция должна быть по возможности специфической.
4. Реакция должна отличаться высокой чувствительностью.

Термины и понятия качественного анализа

1. Аналитическая (качественная) реакция – это реакция, которая сопровождается заметным внешним эффектом, позволяющим установить, что химический процесс происходит: с выделением или растворением осадка, изменением окраски анализируемого раствора, выделением газообразных веществ.

2. Специфическая реакция – это реакция, которая позволяет обнаружить ион в присутствии любых других ионов. Примером реакции с участием специфического реагента является выделение газообразного аммиака NH_3 при действии сильных оснований (KOH или NaOH) на вещество, содержащее ион NH_4^+ . Ни один катион не мешает обнаружению иона NH_4^+ , потому что только он реагирует со щелочами с выделением NH_3 , который определяют по специфическому запаху:



Примером специфической реакции является также взаимодействие йода с крахмалом, при котором наблюдается фиолетовое окрашивание.

3. Селективные (избирательные) реагенты – реагенты, дающие сходный внешний эффект с несколькими ионами.

4. Чувствительность реакции – это свойство реакции обнаруживать минимальное количество вещества в минимальном объеме раствора. Количественно чувствительность реакций характеризуют двумя величинами: обнаруживаемым минимумом и минимальной концентрацией.

5. Обнаруживаемый минимум – наименьшая масса иона, которую удастся обнаружить данной реакцией, выражается в микрограммах ($1\text{мкг}=10^{-6}\text{г}$).

6. Минимальная концентрация показывает, при каком разбавлении раствора аналитическая реакция еще дает положительный результат (г/мл).

7. Групповой реактив – реактив, действующий в одних и тех же условиях внешне одинаково на группу ионов и позволяющий выделить эту группу из сложной смеси.

8. Мешающие ионы – это ионы, присутствие которых в растворе не позволяет увидеть внешний эффект реакции от действия реактива на определенный ион.

9. Удалить ион из раствора – понизить концентрацию иона до минимального значения.

10. Проверить полноту осаждения после удаления иона из раствора убедиться в отсутствии удаляемого иона путем повторного добавления реактива – осадителя.

Виды учебных занятий при качественном анализе

1. *Частные реакции.* Это выполнение качественных реакций на конкретный ион с четким соблюдением всех условий проведения каждой реакции и наблюдением за внешним эффектом реакции. В этом случае точно известно, что данный ион в растворе есть, а мешающие ионы отсутствуют.

2. *Решение аналитической задачи,* т.е. анализ качественного состава исследуемого раствора. Здесь неизвестно, какие ионы есть в растворе. Добавляя к испытуемому раствору определенные реактивы, получают или не получают внешние эффекты, на основании чего делают выводы о наличии или отсутствии ионов в растворе и их количестве (рис.28).

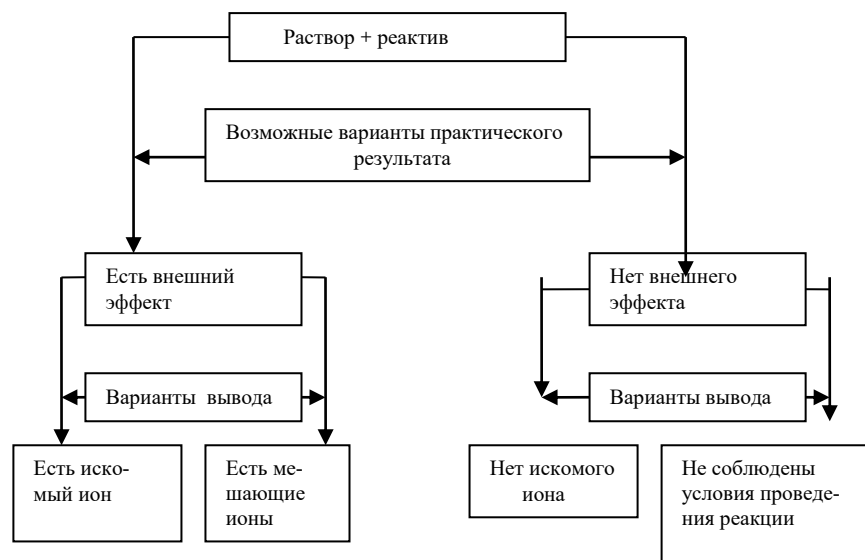


Рис 27. Схема проведения анализа

Два способа решения аналитической задачи

При идентификации веществ используют *систематический* или *дробный анализ*. Большинство аналитических реакций недостаточно специфичны и дают сходный эффект с несколькими ионами. Поэтому в процессе анализа приходится прибегать к отделению ионов друг от друга. Таким образом, открытие ионов проводится в определенной последовательности.

Дробный метод анализа – обнаружение ионов с помощью специфических реакций в отдельных порциях анализируемого раствора, проводимое в любой последовательности.

Систематический анализ – это определенная последовательность выполнения аналитических реакций, при которой происходит разделение смеси на группы, и в дальнейшем каждый ион открывается лишь после того, как будут открыты и удалены все другие ионы, мешающие его обнаружению.

Оборудование и приемы работы при выполнении реакций и анализов

Для проведения лабораторных работ в качественном анализе полумикрометодом (для исследования берут 50 мг сухого материала или 1 мл раствора) применяют следующее оборудование:

1. Ящик-лаборатория, в гнездах которого размещены реактивы.
2. Реактивные склянки типа капельниц. Служат для хранения реактивов и пользования ими. Склянки снабжены надписью (названием реактива) и расположены в ящике в определенном порядке по группам катионов.
3. Полумикропробирки цилиндрической и конической формы. Первые служат для проведения реакций, вторые преимущественно для центрифугирования, т.е. для отделения жидкости от находящихся в ней твердых частиц.
4. Стаканы и микроколбы. Используются для проведения реакций осаждения при разделении групп катионов, анионов и хранения растворов.
5. Капиллярные пипетки. Предназначены для взятия растворов и отде-

ления небольших количеств раствора от осадка.

6. Стеклопалочки, которые необходимы для перемешивания раствора.

7. Водяная баня. Служит для нагревания растворов и представляет собой стеклянный или фарфоровый стаканчик объемом 50-100 мл. Этот стаканчик имеет металлическую вставку из латуни или цинка с отверстиями для пробирок.

8. Часовые и предметные стекла для выполнения реакции, фарфоровые чашечки небольшого размера (диаметром около 30 мл) для выпаривания жидкостей, промывалки.

9. Центрифуга. Служит для отделения осадков от раствора, причем из различных систем, наиболее удобна электрическая центрифуга. При работе с центрифугой необходимо строго следить за равномерным распределением нагрузки (пробирки с жидкостью обязательно должны быть равной массы). Работа на центрифуге с одной пробиркой или двумя неуравновешенными воспрещается. Включать центрифугу в электрическую сеть можно только после правильного размещения пробирок и закрепления крышки шарнирными замками.

Приемы работы при выполнении реакций

1. Все операции проводятся с веществом в малых объемах. При изучении реакции на ионы применяют самое большое 0,1 - 0,2 мл раствора, что соответствует 2-4 каплям. При открытии ионов в смеси и решении задач для анализа берут 1 - 3 мл раствора.

2. Реактивы прибавляют (ни в коем случае не прикасаться капельницей к стенкам пробирки во избежание загрязнения) по каплям до завершения реакции, не допуская большого избытка их.

3. Чтобы реакция проводилась в определенной среде (кислой, щелочной), необходимо в этом убедиться, для чего из тщательно перемешанного раствора с помощью стеклянной палочки берут каплю его и переносят на кусочек индикаторной бумаги (например, лакмусовой).

4. Если в результате реакции должен получиться осадок, надо следить за тем, чтобы исследуемый раствор и реактив были прозрачными, т.е. чтобы в них не было взвешенных частиц, видимых невооруженным глазом. В противном случае реактив и раствор следует профильтровать или отцентрифугировать.

5. Прежде чем прибавить осадитель к анализируемому раствору, надо на отдельной пробе убедиться, образуется ли вообще осадок. Если результат отрицательный, то соответствующая часть хода разделения отпадает.

6. Отделение жидкости от находящихся в ней твердых частиц проводят центрифугированием в течение 1-2 минут.

7. Проверка полноты осаждения. С этой целью к отдельной порции фильтрата добавляют осадитель, и если происходит образование осадка или мути, то доосаждают. Если фильтрат при этом остается прозрачным, можно делать вывод о полном осаждении. При работе с центрифугатом полное осаждение и доосаждение проводят непосредственно в центрифужной пробирке, причем

после каждого добавления 2-3 капль осадителя раствор встряхивают и центрифугируют.

Отделение образовавшегося осадка от центрифугата производят посредством капиллярной пипетки. Для этого пипетку вводят в наклоненную пробирку так, чтобы она опиралась о край пробирки, а кончик капилляра был близок к осадку. После наполнения жидкостью пипетку закрывают указательным пальцем и переносят раствор в пробирку. Взмученный раствор подлежит вторичному центрифугированию. При достаточно плотном осадке большую часть центрифугата осторожно сливают (декантируют), а остаток раствора снимают пипеткой. Если осадок требуется для работы, то его промывают.

8. Осадки с целью удаления всех неосажденных ионов и избытка осадителя промывают 2-3 раза дистиллированной водой. При центрифужном методе промывание проводят в центрифужной пробирке. Промывной центрифугат отбрасывают.

Лабораторный журнал

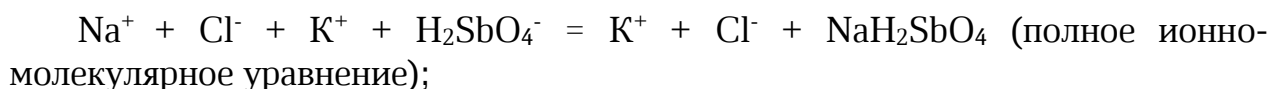
Смысл любого эксперимента – провести опыт, увидеть результат опыта (внешний эффект) и объяснить полученный результат. Для фиксации хода и результатов эксперимента используют лабораторный журнал.

Журнал – основной отчетный документ студента, в котором записывается вся его самостоятельная работа.

В журнал немедленно после выполнения каждой операции заносятся все наблюдения.

Проделанные реакции на ионы записывают в журнал по схеме:

- а) аналитическая группа;
- б) название изучаемого иона;
- в) характерные признаки реакции: вид и цвет осадка, отношение осадка к растворителям, цвет раствора;
- г) условия, в которых проводят реакцию (среда, концентрация, температура и т.д.);
- д) уравнения проделанных характерных реакций и действие группового реактива, причем реакции записывают в молекулярной и ионной формах. Например, реакцию на ион Na^+ записывают так:



е) подбор коэффициентов в окислительно - восстановительных реакциях проводят на основании электронного баланса.

При выполнении контрольных задач на открытие ионов в смеси делают соответствующую запись. Надо отмечать:

- а) результаты предварительных испытаний;

- б) ход анализа в форме краткого перечня проводившихся операций;
 в) указать, обнаружены ли отдельные ионы и какие применялись реакции.
 В выводах перечисляют обнаруженные ионы.

2.1. Классификация катионов

Применяют два основных варианта классификации катионов:

- сероводородный;
- кислотно-щелочной.

В основе классической сероводородной (сульфидной) системы качественного анализа лежит растворимость сульфидов. Преимущество этой классификации ионов заключается в том, что многие катионы с S^{2-} дают цветные осадки. Но в процессе работы применяется сероводород с резким удушливым запахом, который требует специально оборудованных лабораторий с мощной вытяжной системой. В учебных лабораториях H_2S и, следовательно, сероводородная классификация почти не используются.

Кислотно-щелочная система, разработанная в свое время С.Д. Бесковым и О.А. Слизковской, основана на различном отношении катионов к кислотам, щелочам и водному раствору аммиака. В соответствии с этим принципом классификации все катионы делятся на шесть аналитических групп (табл. 1).

Таблица 1. Кислотно-щелочная классификация катионов

Показатель	Аналитическая группа					
	I	II	III	IV	V	VI
	K^+, Na^+, NH_4^+	Ag^+, Pb^{2+}, Hg_2^{2+}	$Ba^{2+}, Sr^{2+}, Ca^{2+} (Pb^{2+})$	$Al^{3+}, Cr^{3+}, Zn^{2+}, Sn^{2+}$	$Mg^{2+}, Mn^{2+}, Fe^{2+}, Fe^{3+}, Bi^{3+}, Sb^{3+}, Sb^{5+}$	$Cu^{2+}, Hg^{2+}, Cd^{2+}, Co^{2+}, Ni^{2+}$
Характеристика группы	Хлориды, сульфаты и гидроксиды растворимы в воде	Хлориды не растворимы в воде и разбавленных кислотах	Сульфаты не растворимы в воде и кислотах	Гидроксиды амфотерны, растворимы в избытке щелочи	Гидроксиды не растворимы в избытке щелочи	Гидроксиды образуют растворимые аммиакаты
Групповой реагент	Не имеет	2 н раствор HCl	2 н раствор H_2SO_4	Избыток 2н р-ра NaOH или KOH	Избыток 2н р-ра NaOH или 25%-го р-ра NH_4OH	Избыток 25% -го р-ра NH_4OH
Характер полученных соединений	Раствор K^+, Na^+, NH_4^+	Осадок $AgCl, PbCl_2, Hg_2Cl_2$	Осадок $BaSO_4, SrSO_4, CaSO_4 (PbSO_4)$	Раствор $[Al(OH)_6]^{3-}, [Cr(OH)_6]^{3-}, [Zn(OH)_4]^{3-}, [Sn(OH)_4]^{3-}$	Осадок $Mg(OH)_2, Mn(OH)_2, Fe(OH)_2, Fe(OH)_3, Bi(OH)_3, [Sb(OH)_4]^-$	Раствор $[Cu(NH_3)_4]^{2+}, [Hg(NH_3)_4]^{2+}, [Cd(NH_3)_4]^{2+}, [Co(NH_3)_4]^{2+}, [Ni(NH_3)_4]^{2+}$

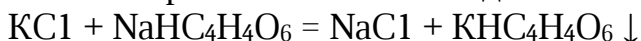
Лабораторная работа №1
Реакции катионов первой и
второй аналитических групп

Первая аналитическая группа катионов

В нее входят катионы щелочных металлов K^+ , Na^+ , NH_4^+ , соли которых в большинстве своем хорошо растворимы. Группового реактива нет. Все катионы одновалентны, окраски не имеют.

Реакция открытия иона K^+

1. Кислая виннонатриевая соль (гидротартрат натрия) образует с ионами калия белый кристаллический осадок:



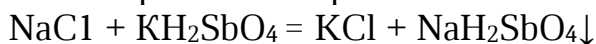
Условия проведения реакции:

- 1) строго нейтральная среда раствора;
- 2) достаточно высокая концентрация ионов калия в растворе;
- 3) холод (для облегчения выпадения осадка);
- 4) трение стеклянной палочкой о стенки пробирки ускоряет процесс образования осадка, так как создаются центры кристаллизации;
- 5) отсутствие мешающих ионов (открытию K^+ мешают все ионы, кроме Na^+).

2. Окрашивание пламени. Летучие соли калия окрашивают пламя газовой горелки в фиолетовый цвет.

Реакция открытия иона Na^+

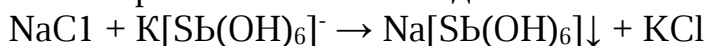
1. Кислый ортосурмянокислый калий (дигидроантимонат калия) образует с ионами натрия белый кристаллический осадок:



Условия проведения реакции:

- 1) нейтральная или слабощелочная среда раствора;
- 2) концентрированный раствор, так как из разбавленных растворов в связи с малой чувствительностью ион Na^+ можно не обнаружить;
- 3) холод;
- 4) трение стеклянной палочкой о стенки пробирки ускоряет процесс образования осадка, так как создаются центры кристаллизации;
- 5) отсутствие мешающих ионов (открытию Na^+ мешают все ионы, кроме K^+).

2. Гексагидроксостибат (V) калия $K[Sb(OH)_6]$ образует с ионами натрия белый кристаллический осадок:



Осадок $Na[Sb(OH)_6]$ растворим в горячей воде и частично в щелочах.

3. Окрашивание пламени. Соли натрия окрашивают пламя горелки в желтый цвет.

Реакции открытия иона NH_4^+

1. Специфическая реакция. Едкие щелочи KOH , NaOH вытесняют из раствора аммиак, который можно обнаружить:

а) по запаху;

б) по посинению влажной красной лакмусовой бумажки. Реакция взаимодействия солей аммония со щелочами, например, с NaOH , протекает по уравнению:



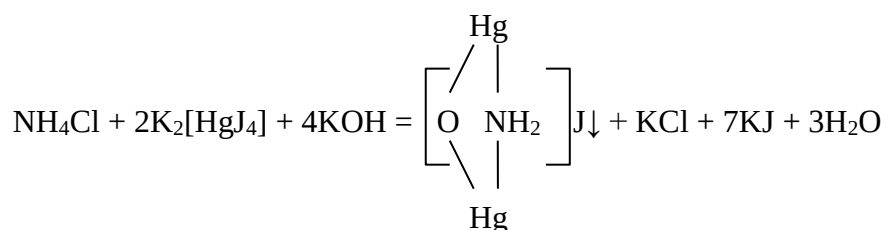
Условия проведения реакции:

1) реакцию следует проводить при $\text{pH} > 9$;

2) раствор необходимо нагревать;

3) влажную индикаторную бумажку надо держать так, чтобы она не касалась стенок пробирки и жидкости;

2. Реактив Нesslerа (щелочной раствор комплексной соли) дает с ионом аммония красно-бурый осадок йодистого меркураммония:



Реакцию проводят в пробирке или на стеклянной пластинке, на которую помещают каплю разбавленного раствора соли NH_4^+ и прибавляют 2-3 капли реактива Нesslerа.

Условие проведения реакции:

- при выполнении опыта необходимо брать избыток реактива Нesslerа, так как осадок растворим в солях аммония.

Вторая аналитическая группа катионов

В состав группы входят Ag^+ , Pb^{2+} , $[\text{Hg}_2]^{2+}$. Группа характеризуется нерастворимостью их хлоридов в воде.

Групповым реактивом здесь является раствор HCl (или любой ее соли), с которым каждый из ионов дает белый осадок.

Идентификация ионов основана на различных свойствах осадков их хлоридов:

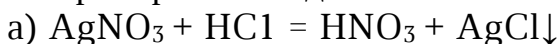
PbCl_2 – растворяется в горячей воде;

AgCl – растворяется в концентрированном растворе NH_4OH ;

Hg_2Cl_2 – не растворяется ни в горячей воде, ни в концентрированном растворе NH_4OH , но при действии NH_4OH белый осадок хлорида ртути чернеет.

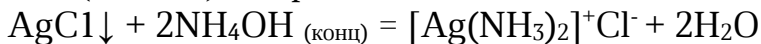
Реакции открытия иона серебра Ag^+

1. Действие группового реактива. Все три реакции проводятся в одной пробирке последовательно:



Раствор азотной кислоты, образующийся в ходе реакции над осадком, необходимо осторожно слить, иначе оставшиеся две реакции могут не получиться;

б) белый творожистый осадок AgCl растворяется в концентрированном аммиаке (NH_4OH) с образованием комплекса – аммиаката серебра:



в) аммиачный комплекс устойчив только в щелочной среде и разрушается в кислой:



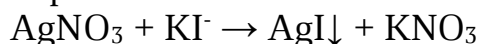
Условия проведения реакций:

1) нежелателен избыток HCl ;

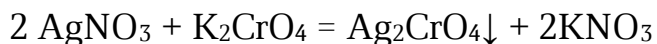
2) для растворения осадка AgCl использовать концентрированный раствор NH_4OH (до полного исчезновения осадка);

3) HNO_3 к раствору комплекса добавлять до кислой среды (убедиться с помощью индикатора).

2. Реакция с иодидом калия, KI . Иодид калия образует с катионом Ag^+ светло-желтый осадок иодида серебра, практически не растворимого в воде и концентрированном растворе аммиака:

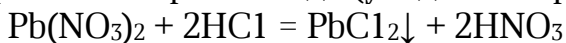


3. Реакция с хроматом калия, K_2CrO_4 . Хромат калия с катионами серебра Ag^+ образует осадок хромата серебра Ag_2CrO_4 кирпично-красного цвета, практически не растворимый в уксусной кислоте, но растворимый в избытке раствора аммиака:

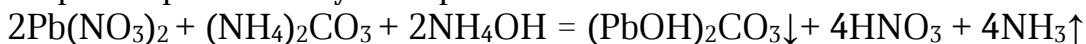


Реакции открытия ионов свинца Pb^{2+}

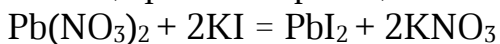
1. С групповым реактивом образует малорастворимый осадок PbCl_2 , растворимый в горячей воде (убедиться практически):



Примечание: PbCl_2 , частично растворим в холодной воде. Для удаления Pb^{2+} из раствора используют карбонаты:



2. Специфическая реакция «золотой дождь» с KI :



Желтый осадок PbI_2 растворяется в горячем растворе уксусной кислоты. При охлаждении выпадает вновь в виде золотистых кристаллов.

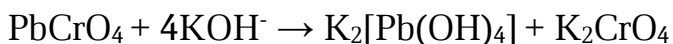
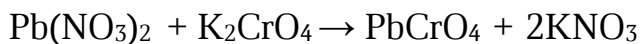
Примечание: желтый цвет осадка PbI_2 обусловлен йодом, а не свинцом (осадок AgI тоже желтого цвета, но с другим оттенком).

Условия проведения реакции:

1) получить осадок PbI_2 , взять его небольшое количество, добавить горячей воды и несколько капель CH_3COOH ;

2) раствор охладить проточной водой до появления «золотого дождя» по всему объему раствора. Осадок наблюдать в отраженном свете.

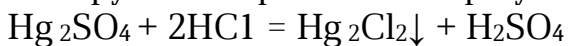
3 Реакция с хроматом калия, K_2CrO_4 . Хромат калия с катионами свинца Pb^{2+} образует осадок хромата свинца $PbCrO_4$ желтого цвета, практически не растворимый в аммиаке и уксусной кислоте, но растворимый в избытке щелочи:



Реакции открытия иона ртути $[Hg_2]^{2+}$

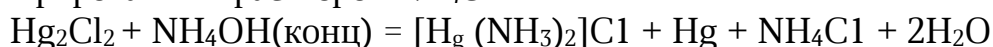
Обе реакции проводят в одной пробирке последовательно.

1. С групповым реактивом образуется белый осадок хлорида ртути:



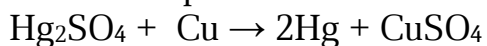
Примечание: ион Hg^{2+} (в отличие от $[Hg_2]^{2+}$) не дает осадка с HCl , это катион шестой аналитической группы (см. табл. 1).

2. Специфическая реакция: белый осадок Hg_2Cl_2 чернеет при действии на него концентрированным раствором NH_4OH :



Примечание: белый осадок Hg_2Cl_2 окрашивается в черный цвет из-за выделения на его поверхности мелкодисперсной металлической ртути (см. уравнение реакции).

3. Восстановление ртути (I) металлической медью. Металлическая медь восстанавливает Hg_2^{2+} до металла с образованием амальгамы:



•Контрольные вопросы и упражнения для самостоятельной работы

1. Дать определения понятиям: групповой реактив, «мешающие ионы».
2. Написать уравнение реакции действия гидротартрата натрия на соли, содержащие ионы калия, аммония.
3. $Na_3[Co(NO_2)_6]$, дать название данному соединению. Составить уравнения первичной и вторичной диссоциации.
4. На какой из ионов первой аналитической группы действует $Na_3[Co(NO_2)_6]$? Написать уравнение в молекулярной, ионной формах.
5. Почему открывать ион Na^+ реактивом KH_2SbO_4 можно только в нейтральной или слабощелочной среде?
6. Почему перед открытием иона K^+ необходимо удалить ион NH_4^+ ?

7. Указать характерные реакции на ион NH_4^+ . Составить уравнения этих реакций.
8. Почему карбонаты ионов второй аналитической группы в процессе анализа растворяют в уксусной кислоте?
9. Почему соляная кислота и ее соли являются групповым реактивом на ионы второй аналитической группы?
10. Специфическая реакция «золотой дождь», условия ее проведения.
11. Написать уравнение реакции образования комплекса аммиаката серебра.
12. Почему аммиачный комплекс серебра разрушается в кислой среде? Составить уравнение реакции.
13. Как разделить осадки $PbCl_2$, $AgCl$, Hg_2Cl_2 ?

Лабораторная работа №2

Аналитическая задача: анализ смеси катионов первой и второй аналитических групп

В ходе выполнения аналитической задачи необходимо выяснить, какие именно катионы находятся в предложенном растворе.

Порядок проведения анализа:

Анализируемый раствор перемешать и определить реакцию среды с помощью индикатора.

1. *Предварительные испытания – дробный анализ* (проводят в отдельных порциях анализируемого раствора!):

- а) открытие иона NH_4^+ ;
- б) определение наличия второй группы катионов.

2. *Систематический ход анализа* (рис.28):

а) нет ионов второй группы и NH_4^+ ; остается получить ответы о наличии ионов K^+ и Na^+ , каждый из них не является мешающим для другого (в этом случае проводят аналитические операции 9 и 10);

б) нет ионов второй группы, но есть NH_4^+ ; проводят анализ, начиная с операции 7 (выпаривание раствора и прокаливание сухого остатка для удаления ионов NH_4^+ , мешающих обнаружению ионов K^+ и Na^+);

в) есть ионы второй группы; выполняют анализ, начиная с операции 1 (отделение ионов второй группы от ионов первой группы с проверкой полноты осаждения). При этом анализ смеси начинают с анализа осадка хлоридов, так как перед началом анализа раствора ионов первой группы важно знать, есть ли в исходной смеси Pb^{2+} ; от этого зависит, реализовать ли операцию 6 (удаление из раствора первой группы ионов свинца карбонатом аммония).

Осадок хлоридов второй группы отделяют фильтрованием, а анализ осадка ведут непосредственно на фильтре.

$PbCl_2$ – осадок на фильтре обрабатывают кипятком с целью растворения $PbCl_2$ (опер. 2), а полученный при этом фильтрат проверяют на наличие в нем ионов Pb^{2+} (опер. 3); оставшийся на фильтре осадок обрабатывают концентрированным раствором NH_4OH для обнаружения ионов $[Hg_2]^{2+}$ (опер. 4) и растворения $AgCl$; полученный при этом фильтрат проверяют на наличие в нем ионов Ag^+ (опер. 5).

•Контрольные вопросы и упражнения для самостоятельной работы

1. Что такое дробный анализ, систематический анализ?
2. На чем основано разделение ионов первой аналитической группы от второй?
3. Описать ход анализа открытия иона K^+ в присутствии иона NH_4^+ .
4. Что произойдет, если к осадку $AgCl$ и Hg_2Cl_2 прибавить избыток $NH_4OH_{(конц)}$?
5. Как открыть ионы K^+ и Na^+ в смеси? Написать уравнения реакций.
6. Описать ход анализа открытия иона Rb^{2+} в присутствии иона NH_4^+ .
7. Почему карбонаты ионов второй аналитической группы в процессе анализа растворяют в уксусной кислоте?
8. Почему соляная кислота и ее соли являются групповым реактивом на ионы второй аналитической группы?
9. Специфическая реакция «золотой дождь», условия ее проведения.
10. Написать реакцию образования комплекса аммиаката серебра.
11. Почему аммиачный комплекс разрушается в кислой среде? Составить уравнение реакции.
12. Как разделить осадки хлорида свинца, хлорида серебра, хлорида ртути (I)?
13. Какой реагент является наиболее селективным для обнаружения иона аммония?
14. В какой цвет окрашивается пламя в присутствии ионов натрия?

Лабораторная работа №3 **Реакции катионов третьей и** **четвертой аналитических групп**

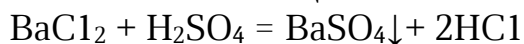
Третья аналитическая группа катионов

В нее входят катионы Ba^{2+} , Ca^{2+} и др. Данная группа катионов характеризуется нерастворимостью в воде их серно-кислых солей (сульфатов).

Групповой реактив – 2 н раствор серной кислоты (или ее растворимых солей).

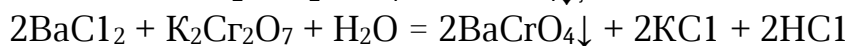
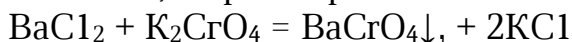
Реакции открытия иона Ba^{2+}

1. С групповым реактивом ионы Ba^{2+} образуют белый мелкокристаллический осадок, не растворимый в кислотах и щелочах:



Реакция весьма чувствительна: растворимость осадка в воде 1: 400000.

2. Хромат и бихромат калия образуют с ионами Ba^{2+} желтый осадок, не растворимый в уксусной кислоте, но растворимый в сильных кислотах:



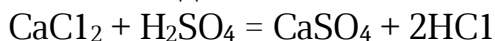
Последняя реакция обратима. Для полного осаждения Ba^{2+} в раствор вводят ацетат натрия CH_3COONa , который нейтрализует HCl по уравнению

$$CH_3COONa + HCl = CH_3COOH + NaCl$$

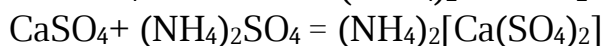
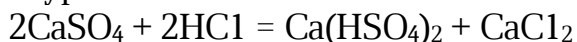
3. Окрашивание пламени. Летучие соли бария окрашивают пламя газовой горелки в желто-зеленый цвет.

Реакции открытия иона Ca^{2+}

1. С групповым реактивом при достаточной концентрации иона Ca^{2+} выделяется белый кристаллический осадок:

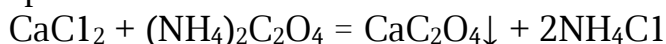


Осадок значительно растворим в воде. Полное выделение Ca^{2+} достигается введением в раствор этанола. Следует отметить, что $CaSO_4$ растворим в горячей HCl и $(NH_4)_2SO_4$ по уравнению:



Растворение $CaSO_4$ в растворе сульфата аммония используют в анализе для его отделения.

2. Щавелево-кислый аммоний (оксалат аммония) дает белый кристаллический осадок, растворимый в сильных кислотах:



3. Окрашивание пламени. Летучие соли кальция окрашивают пламя газовой горелки в оранжево-красный цвет.

Примечание: ион Ba^{2+} является мешающим обнаружению иона Ca^{2+} ; в случае их одновременного нахождения в растворе перед обнаружением Ca^{2+} нужно удалить из этого раствора ионы Ba^{2+} действием $K_2Cr_2O_7$ в присутствии CH_3COONa .

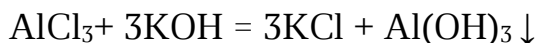
Четвертая аналитическая группа катионов

В нее входят ионы Al^{3+} , Zn^{2+} , Cr^{3+} и др. Катионы четвертой группы образуют со щелочами гидроксиды, обладающие амфотерными свойствами. При избытке щелочи гидроксиды данных катионов образуют растворимые в воде соединения: алюминаты, цинкаты, хромиты.

Групповой реактив - 2н раствор $NaOH$ или KOH .

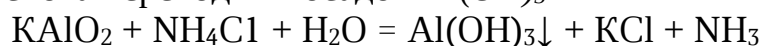
Реакции открытия иона Al^{3+}

1. С групповым реактивом, т.е. при взаимодействии с $NaOH$ или KOH , образуется белый аморфный осадок $Al(OH)_3$, растворимый как в избытке щелочи с образованием алюмината, так и в кислоте с образованием соответствующей соли:





Следует отметить, что алюминат при нагревании в присутствии кристаллического NH_4Cl снова переходит в осадок $\text{Al}(\text{OH})_3$:



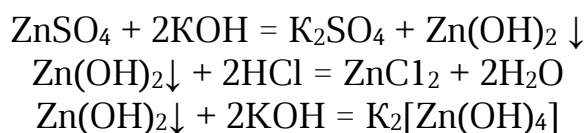
2. Специфическая реакция. Ализарин (спиртовой раствор, содержащий уксусную кислоту) образует окрашенные соединения розового или красного цвета со свежесажженным гидроксидом алюминия. Так как ализарин способен давать окрашенные соединения и с другими катионами, то для устранения их влияния реакцию проводят в присутствии $\text{K}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6]$ капельным методом.

На полоску фильтровальной бумаги наносят каплю $\text{K}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6]$, подсушивают ее и на то же место помещают каплю испытуемого раствора. В результате все мешающие катионы остаются в центре пятна в виде ферроцианидов, а алюминий за счет капиллярных сил перемещается на периферию в виде бесцветного водянистого кольца.

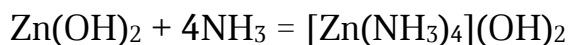
Для превращения алюминия в гидроксид пятно выдерживают над склянкой в парах концентрированного аммиака. Появление розовой или красной окраски после смачивания ализарином и подсушивания кольца указывает на присутствие алюминия.

Реакции открытия иона Zn^{2+}

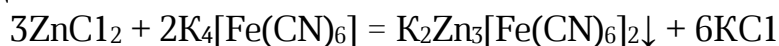
1. С групповым реактивом (т.е. с растворами щелочей NaOH , KOH) ион цинка образует осадок, растворимый в кислотах и в избытке щелочи с образованием цинката:



2. Характерной для цинка является его способность к образованию растворимых комплексов - аммиакатов, что необходимо учитывать при его идентификации:

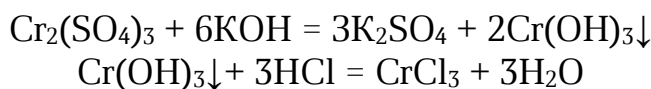


3. Желтая кровавая соль $\text{K}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6]$ в реакции с Zn^{2+} дает белый осадок, растворимый в щелочах:



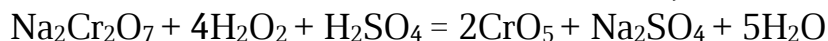
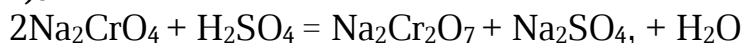
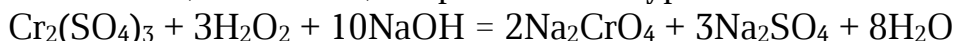
Реакции открытия иона Cr^{3+}

1. С групповым реактивом (т.е. с растворами щелочей NaOH , KOH) ионы Cr^{3+} образуют осадок, растворимый в кислотах и в избытке щелочи с образованием хромита:





2. Специфическая реакция. Перекись водорода H_2O_2 в щелочной среде превращает ион Cr^{3+} в ион Cr^{6+} (при этом зеленый цвет раствора переходит в желтый или оранжевый). Далее в кислой среде ион Cr^{6+} под действием H_2O_2 в перекись CrO_5 синего цвета. Реакции протекают по уравнениям:



Порядок проведения реакции

К 2-3 каплям раствора соли $\text{Cr}_2(\text{SO}_4)_3$ прибавляют 4-6 капель 2н раствора NaOH (до растворения осадка $\text{Cr}(\text{OH})_3$ и образования хромита NaCrO_2), затем добавляют 2-3 капли 3%-го раствора H_2O_2 и кипятят содержимое пробирки 3-4 минуты (до тех пор, пока раствор не окрасится в желтый цвет). Охлажденный раствор подкисляют H_2SO_4 , добавляют 5 капель смеси эфира с изоамиловым спиртом, 2-3 капли раствора H_2O_2 и энергично встряхивают. Появление интенсивно-синей окраски верхнего эфирного слоя указывает на образование CrO_5 .

Образуются разнообразные перокомплексы хрома, например, в кислой среде – голубой $\text{CrO}(\text{O}_2)_2\text{S}$, где S означает молекулы воды или кислородсодержащего органического растворителя. Он в нейтральной среде фиолетовый. Его состав $\text{CrO}(\text{O}_2)_2\text{OH}$.

• Контрольные вопросы и упражнения для самостоятельной работы

1. Какие ионы относятся к третьей аналитической группе? Указать групповой реактив.
2. Какой реагент используют для обнаружения иона кальция в растворе? Написать уравнение реакции.
3. Составить уравнение реакции открытия иона бария в растворе, используя хромат калия. Указать цвет образующегося осадка.
4. Какие ионы относятся к четвертой аналитической группе? Указать групповой реактив.
5. Написать уравнение реакции растворения $\text{Al}(\text{OH})_3$ и $\text{Zn}(\text{OH})_2$ в избытке щелочи (NaOH или KOH).
6. Осуществить превращения: $\text{AlCl}_3 \rightarrow \text{Al}(\text{OH})_3 \rightarrow \text{KAlO}_2$.
7. Осуществить превращения:
 - а) $\text{ZnSO}_4 \rightarrow \text{Zn}(\text{OH})_2 \rightarrow \text{K}_2\text{ZnO}_2$,
 - б) $\text{Cr}_2(\text{SO}_4)_3 \rightarrow \text{Cr}(\text{OH})_3 \rightarrow \text{KCrO}_2$.
 Указать условия проведения этих реакций.
8. Написать реакцию действия перекиси водорода в щелочной среде на сульфат хрома (III).
9. Составить уравнение реакции превращения трехвалентного хрома в шестивалентный, используя в качестве окислителя KMnO_4 . Указать признаки протекания данной реакции.

10. Какое вещество является реагентом для обнаружения иона цинка в растворе?

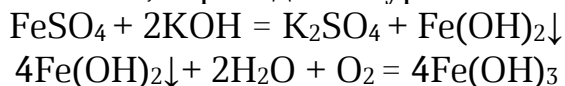
Лабораторная работа №4
Реакции катионов пятой и шестой
аналитических групп

Пятая аналитическая группа катионов

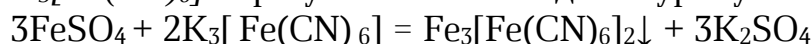
В нее входят катионы Fe^{2+} , Fe^{3+} , Mg^{2+} , Mn^{2+} , гидроксиды которых не растворимы в избытке едких щелочей и аммиака. Групповым реактивом является раствор щелочи или аммиака.

Реакции открытия иона Fe^{2+}

1. Групповой реактив образует с ионами Fe^{2+} осадок серо-зеленого цвета, который со временем, окисляясь, переходит в бурый:

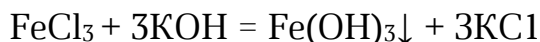


2. Специфическая реакция. При взаимодействии ионов Fe^{2+} с красной кровяной солью $K_3[Fe(CN)_6]$ образуется синий осадок «турнбулева синь»:

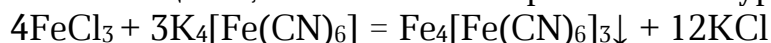


Реакции открытия иона Fe^{3+}

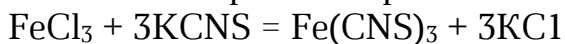
1. Едкие щелочи и аммиак образуют с ионами Fe^{3+} осадок красно-бурого цвета:



2. Специфическая реакция. Желтая кровяная соль $K_4[Fe(CN)_6]$ образует с ионами Fe^{3+} осадок синего цвета, называемый «берлинской лазурью»:

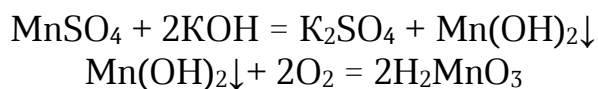


3. Специфическая реакция. Роданид калия $KCNS$ или аммония NH_4CNS образует с ионами Fe^{3+} интенсивное красное окрашивание:

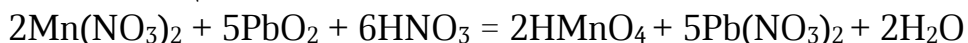


Реакции открытия иона Mn^{2+}

1. С групповым реактивом ион Mn^{2+} образует осадок гидроксида марганца белого цвета, который быстро темнеет вследствие окисления его до марганцовистой кислоты:



2. Специфическая реакция. Окислители в кислой среде, например, PbO_2 в азотной кислоте, переводят Mn двухвалентный в марганец семивалентный, имеющий малиновый цвет:



Условия проведения реакции:

а) реакция проводится только с малым количеством Mn^{2+} , большие концентрации образовавшейся $HMnO_4$ сразу же разлагаются HNO_3 до MnO_2 ;

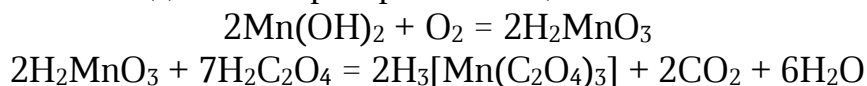
б) в растворе должны отсутствовать ионы хлора, ибо они снова восстанавливают $HMnO_4$ до Mn^{2+} :



Порядок проведения реакции.

В пробирку вносят около 10 мг PbO_2 , добавляют 0,3-0,5 мл концентрированной HNO_3 и нагревают до кипения. Убедившись, что в PbO_2 марганец отсутствует, в пробирку добавляют 1-2 капли испытуемого раствора и снова кипятят, затем дают избытку PbO_2 осесть и наблюдают появившуюся малиновую окраску.

3. Щавелевая кислота из осажденного $Mn(OH)_2$ и побуревшего осадка образует комплексное соединение ярко-розового цвета:

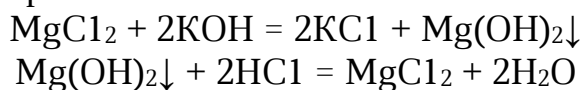


Порядок проведения реакции.

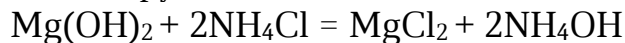
В пробирку помещают 3-4 капли соли Mn^{2+} и 1-2 капли щелочи и встряхивают до побурения осадка, затем добавляют 3-4 капли реактива (щавелевой кислоты), и наблюдают розовую окраску.

Реакции открытия иона Mg^{2+}

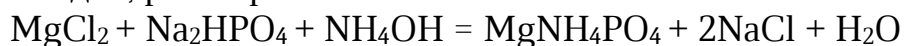
1. С групповым реактивом, т.е. со щелочью, ион Mg^{2+} образует белый студенистый осадок, растворимый в кислотах и солях аммония:



Растворимость в солях аммония объясняется тем, что $Mg(OH)_2$ вступает в реакцию обмена, в результате которой образуется хорошо диссоциирующая соль магния и плохо диссоциирующий NH_4OH :



2. Гидрофосфат натрия в присутствии NH_4Cl и NH_4OH дает белый кристаллический осадок, растворимый в кислотах:



NH_4Cl прибавляется для предупреждения образования $Mg(OH)_2$.

Порядок проведения реакции.

К 2-3 каплям раствора соли магния приливают 2-3 капли раствора NH_4OH и по каплям NH_4Cl до растворения выпавшего осадка $Mg(OH)_2$, затем при-

бавляют по каплям реактив. Если выпадает аморфный осадок, то его растворяют в кислоте, после чего, прибавляя по каплям раствор NH_4OH , добиваются образования кристаллического осадка.

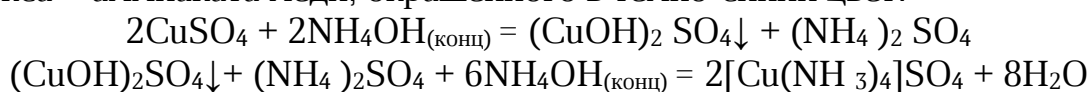
Шестая аналитическая группа катионов

В нее входят катионы Cu^{2+} , Co^{2+} , Hg^{2+} и др.

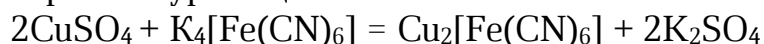
Групповым реактивом является концентрированный раствор аммиака, в избытке которого катионы шестой группы образуют растворимые в воде комплексные соединения – аммиакаты.

Реакции открытия иона Cu^{2+}

1. С групповым реактивом, т.е. с концентрированным раствором аммиака, ион Cu^{2+} образует осадок, растворимый в избытке осадителя, с образованием комплекса – аммиаката меди, окрашенного в темно-синий цвет:

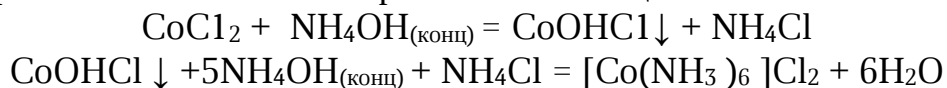


2. Специфическая реакция. Желтая кровавая соль $K_4[Fe(CN)_6]$ образует с ионом Cu^{2+} осадок красно-бурого цвета:

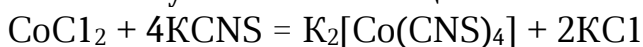


Реакции открытия иона Co^{2+}

1. С групповым реактивом, т.е. с концентрированным раствором аммиака, ион Co^{2+} образует осадок, который растворяется в избытке NH_4OH и NH_4Cl с образованием аммиаката грязно-зеленого цвета:



2. Специфическая реакция. С роданидом аммония или калия ион Co^{2+} образует растворимую комплексную соль синего цвета:



Условия проведения реакции:

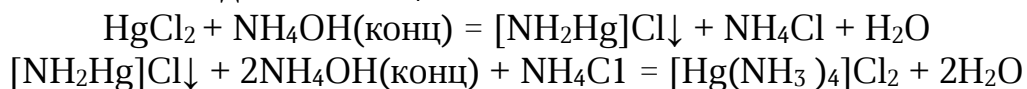
- а) среда нейтральная;
- б) высокая концентрация реактива.

Порядок проведения реакции.

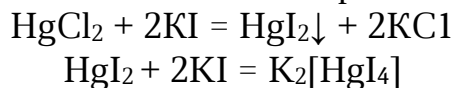
Реакция проводится капельным методом: на полоску фильтровальной бумаги наносят по капле $KCNS$ (или NH_4CNS) и исследуемого раствора, затем снова каплю $KCNS$ (или NH_4CNS). На 20-30 секунд фильтровальную бумагу помещают над отверстием склянки с концентрированным раствором аммиака. После подсушивания пятна в присутствии кобальта появляется синяя окраска.

Реакции открытия иона Hg^{2+}

1. С групповым реактивом ион Hg^{2+} образует белый осадок, который растворяется в избытке осадителя и NH_4Cl :



2. Специфическая реакция. Ионы двухвалентной ртути образуют с KI красный осадок, растворимый в избытке KI с образованием комплекса:



Примечание: щелочной раствор $K_2 [HgI_4]$ называется реактивом Несслера.

•Контрольные вопросы и упражнения для самостоятельной работы

1. Перечислить ионы, относящиеся к пятой аналитической группе. Указать групповой реактив.
2. Написать уравнения реакций взаимодействия: а) красной кровяной соли с $Fe(II)$; б) желтой кровяной соли с $Fe(III)$.
3. Почему осадок гидроксида марганца белого цвета быстро темнеет? Написать соответствующие уравнения реакции.
4. Составить электронный баланс для реакции и расставить коэффициенты:
 $H_2MnO_3 + H_2C_2O_4 = H_3[Mn(C_2O_4)_3] + CO_2 + H_2O$.
5. Написать уравнение реакции растворения хлорида магния в присутствии NH_4OH . Почему в реакции прибавляют NH_4Cl по каплям?
6. Составить уравнение реакции диссоциации $K_3[Fe(CN)_6]$, $K_4[Fe(CN)_6]$, указать заряд комплексообразователя в каждом из этих соединений.
7. Написать уравнения реакций действия группового реактива на ионы шестой аналитической группы.
8. Закончить уравнение реакции:
 $CuSO_4 + K_4[Fe(CN)_6] =$
Составить полное и сокращенное ионные уравнения.
9. Осуществить превращения:
 $HgCl_2 \rightarrow HgI_2 \rightarrow K_2 [HgI_4]$.
Дать название реактиву $K_2[HgI_4]$.
10. Написать уравнение реакции образования тетрароданокобальтата калия. Указать условия протекания реакции.
11. Описать методику открытия иона кобальта (Co^{2+}) в присутствии всех ионов шестой группы капельным методом.
12. Написать уравнения реакций действия роданида аммония на соединения, содержащие ионы Hg^{2+} , Cu^{2+} , Co^{2+} . Какой из этих ионов дает синюю окраску раствора, черный или белый цвет осадка?

2.2. Классификация анионов

Общепринятой классификации анионов не существует. Разными авторами предложены различные системы их классификации.

Классификация, по которой все анионы делятся на три аналитические группы в зависимости от растворимости солей бария и серебра, приведена в табл. 2.

Таблица 2. Классификация анионов

Группа	Анионы	Групповой реагент	Характеристики группы
1	Cl^- , Br^- , I^-	AgNO_3 в присутствии HNO_3	Соли серебра практически не растворимы в воде и разбавленной азотной кислоте
2	SO_4^{2-} , SO_3^{2-} , CO_3^{2-} , PO_4^{3-} , BO_2^- , $\text{B}_4\text{O}_7^{2-}$, AsO_3^{3-} , AsO_4^{3-}	BaCl_2 в нейтральном или слабощелочном растворе	Соли бария практически не растворимы в воде
3	NO_3^- , NO_2^- , CH_3COO^-	Группового реагента нет	Соли бария и серебра растворимы в воде

Примечание. В учебных лабораториях работа с соединениями из мышьяка не проводится

Лабораторная работа №5 Реакции анионов

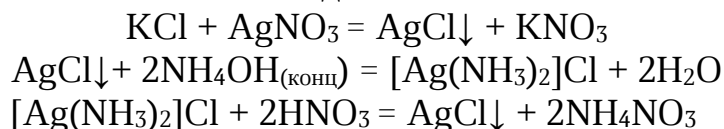
Реакции анионов первой группы

В нее входят анионы Cl^- , I^- , Br^- . Групповым реактивом является AgNO_3 в присутствии HNO_3 . Галогениды серебра практически не растворимы в воде и разбавленной азотной кислоте

Реакции открытия иона Cl^-

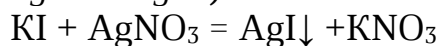
1. Групповой реактив – нитрат серебра AgNO_3 , образует с анионом Cl^- белый творожистый осадок AgCl , не растворимый в воде и кислотах. Осадок растворяется в аммиаке, при этом образуется комплексная соль серебра $[\text{Ag}(\text{NH}_3)_2]\text{Cl}$. Под действием азотной кислоты комплексный ион разрушается и AgCl снова выпадает в осадок.

Реакции протекают в такой последовательности:

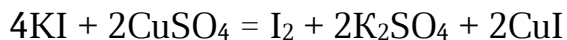
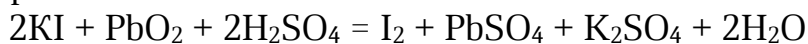


Реакции открытия иона I^-

1 Групповой реактив – нитрат серебра $AgNO_3$, образует с ионом йода желтый осадок, не растворимый в азотной кислоте и концентрированном растворе NH_4OH (в отличие от $AgCl$ и $AgBr$):

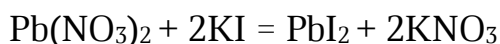


2. Ионы йода легко окисляются до свободного йода различными окислителями, например:



Обнаружение йода этим путем аналогично обнаружению брома. Слой органического растворителя окрашивается в фиолетовый цвет.

3. Специфическая реакция. Катионы свинца образуют с ионами йода золотистый осадок:



Желтый осадок PbI_2 растворяется в горячем растворе уксусной кислоты. При охлаждении выпадает вновь в виде золотистых кристаллов.

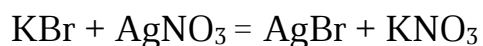
Условия проведения реакции:

1) получить осадок PbI_2 , взять его небольшое количество, добавить горячей воды и несколько капель CH_3COOH ;

2) раствор охладить проточной водой до появления «золотого дождя» по всему объему раствора. Осадок наблюдать в отраженном свете.

Реакции открытия иона Br^-

1. Групповой реактив – нитрат серебра $AgNO_3$, с ионами брома образует желтоватый осадок:



Осадок не растворяется в HNO_3 и $(NH_4)_2CO_3$, но растворяется в избытке NH_4OH :



2. В кислой среде ионы брома окисляются и переходят в свободный бром:



Порядок проведения реакции.

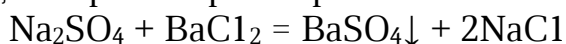
К исследуемому раствору добавить окислитель, 4-6 капель органического растворителя (бензол, бензин, толуол) и подкислить серной кислотой. После тщательного встряхивания смеси на поверхности появляется слой органического растворителя, окрашенного в желтый или коричневый цвет.

Реакции анионов второй группы

В нее входят анионы SO_4^{2-} , PO_4^{3-} , CO_3^{2-} и др. Групповым реактивом является $BaCl_2$ в нейтральном или слабощелочном растворе. Соли бария практически не растворимы в воде

Реакции открытия иона SO_4^{2-}

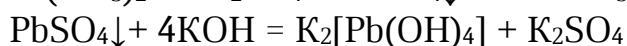
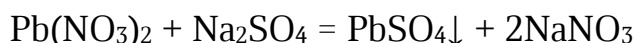
1. Групповой реактив – $BaCl_2$, образует с анионом SO_4^{2-} белый кристаллический осадок $BaSO_4$, который не растворяется в кислотах и щелочах:



Порядок проведения реакции.

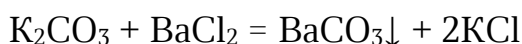
К 4-5 каплям раствора Na_2SO_4 прибавить 2-3 капли реактива. Полученный осадок разделить на 2 части. В первую пробирку добавить кислоту, во вторую щелочь.

2. С солями свинца сульфат-ион образует белый осадок, растворимый в щелочах:

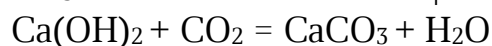


Реакции открытия иона CO_3^{2-}

1. Групповой реактив – $BaCl_2$, образует с карбонат - ионами белый осадок:

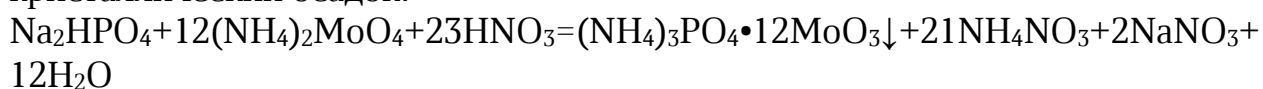


Карбонат бария $BaCO_3$ легко растворяется в кислотах с выделением углекислого газа, вызывающего помутнение гашеной извести.



Реакции открытия иона PO_4^{3-}

1. Специфическая реакция. Молибденовая жидкость (раствор молибдата аммония в азотной кислоте) с фосфат-ионом дает при нагревании желтый кристаллический осадок:



Реакции анионов третьей группы

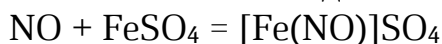
В нее входят анионы NO_3^- , CH_3COO^- . Группового реактива нет. Соли бария и серебра этих анионов растворимы в воде.

Реакции открытия иона NO_3^-

Сульфат двухвалентного железа восстанавливает ион NO_3^- в кислой среде до NO :



Вокруг кристаллов соли $FeSO_4$ появляется бурое кольцо, так как NO и $FeSO_4$ образуют неустойчивое комплексное соединение:

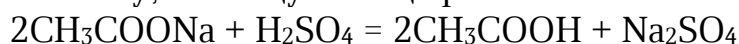


Порядок проведения реакции.

В пробирку помещают несколько кристаллов соли $FeSO_4$, 2-4 капли раствора HNO_3 и осторожно по стенкам пробирки добавляют 1-2 капли раствора H_2SO_4 (конц.).

Реакции открытия иона CH_3COO^-

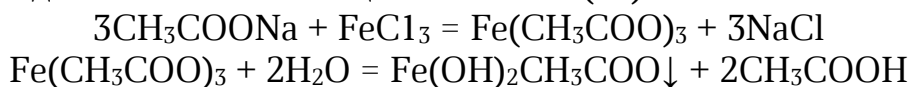
1. Специфическая реакция. Серная кислота (1:1) выделяет из раствора ацетатов уксусную кислоту, имеющую специфический запах:



Порядок проведения реакции.

В пробирку помещают 5-6 капель раствора ацетата натрия и добавляют 2 капли концентрированной серной кислоты. Осторожно нагревают.

2. Специфическая реакция. Хлорид железа $FeCl_3$ при взаимодействии с растворами ацетатов образует ацетат железа $Fe(CH_3COO)_3$ красно-бурого цвета, который при разбавлении и нагревании легко подвергается гидролизу с образованием осадка основной соли ацетата железа (III):



Порядок проведения реакции.

К 6 каплям испытуемого раствора прибавляют столько же хлорида железа. При этом образуется ацетат железа красно-бурого цвета. При разбавлении его водой в 2-3 раза и нагревании выпадает осадок $Fe(OH)_2CH_3COO$.

• Контрольные вопросы и упражнения для самостоятельной работы

1. Каковы характерные реакции для каждой группы анионов?
2. Какие анионы служат окислителями?
3. Какие анионы служат восстановителями?
4. Как обнаружить в анализируемом растворе окислитель?
5. Как обнаружить в анализируемом растворе восстановитель?
6. Как открыть ионы Cl^- в присутствии ионов Br^- и I^- ?
7. С помощью какого реагента обнаруживают в растворе карбонат-ион?

Лабораторная работа №6 Анализ неизвестного вещества

Все изучаемые соединения могут принадлежать либо к одному классу неорганических соединений (кислотам, основаниям, оксидам, солям), либо к смеси солей или кислот. В первом случае при индивидуализированном соеди-

нении анализ обычно не представляет затруднений и сводится к тому, что после некоторых предварительных испытаний определяют ионы качественными реакциями.

Анализ же смеси солей требует более сложных приемов исследования. Исследование данного испытуемого вещества можно свести к следующим операциям:

- предварительное испытание;
- растворение пробы;
- открытие катионов;
- открытие анионов.

1. Предварительное испытание часто дает весьма важные данные, которые могут упростить анализ. Здесь, прежде всего, отмечают цвет раствора или твердого вещества, запах, кристалличность и т.д. Если в смеси, например, присутствуют синие кристаллы, то это может быть указанием на сульфат меди. На основании изучения растворимости в воде можно иметь предварительное суждение о природе соли или смеси солей. Так, если соль растворима в воде, то исключается присутствие всех нерастворимых или плохорастворимых солей.

Испытание с помощью лакмусовой бумаги среды водного раствора дает очень важные сведения о природе соединения. Посинение бумаги указывает на то, что соль (например, Na_2CO_3) образована сильным основанием и слабой кислотой или это может быть одно из оснований. Покраснение же бумаги указывает, что данная соль (например, ZnCl_2) образована сильной кислотой и слабым основанием. Нейтральный характер указывает на то, что соль (например, NaCl) образована сильной кислотой и сильным основанием или слабой кислотой и слабым основанием (например, $\text{Pb}(\text{CH}_3\text{COO})_2$).

Действие концентрированной серной кислоты может вызывать выделение многих газов: углекислого газа, сернистого ангидрида, хлористого водорода и др., на основании которых можно составить первое представление об анионном составе изучаемого соединения.

Нагревание соли или раствора часто дает ценные данные о характере соединения. Примером могут служить соли аммония, которые при нагревании, разлагаясь, улетучиваются.

2. Растворение пробы. При испытании на растворимость каждый раз применяют 5-10 мг вещества и около 1 мл растворителя. Пробы проводятся на холоде и при нагревании, причем если в первом случае нет полного растворения, то наблюдают, не будет ли его при добавлении малых доз растворителя. Если какой-нибудь растворитель, например, вода, растворяет часть вещества, то рекомендуется самым тщательным образом исследовать полученный раствор, после чего подбирается растворитель для осадка.

Испытывают растворители в такой последовательности:

- а) вода;
- б) соляная и азотная кислота в отдельности (2н р-р), потом концентрированные;
- в) смесь из 3 частей HCl и одной части HNO_3 («царская водка»). Раствор для исследования готовится растворением 30-50 мг вещества в 2-3 мл раство-

рителя. Если выяснилось, что растворителем является соляная кислота, то навеска вещества (30-50 мг) растворяется в возможно малом ее количестве. Избыток кислоты часто перед разбавлением водой приходится удалять путем непродолжительного кипячения или упаривания. Следует иметь в виду, что такие вещества, как хлорид серебра, сульфат свинца, не растворимы в кислотах, но зато первый легко растворим в аммиаке, а второй - в щелочи. Иногда для перевода в растворимое состояние вещество сплавляют с содой (например, $BaSO_4$).

3. Открытие катионов. Прежде всего, из отдельных порций анализируемого раствора при помощи групповых реактивов определяется аналитическая группа, к которой относится обнаруженный катион. Далее определение проводится систематическим методом анализа с применением соответствующих реактивов в той последовательности, какая принята при анализе.

4. Открытие анионов. После открытия катионов на основании таблицы растворимости делается заключение об отсутствии некоторых анионов. В отличие от катионов систематический анализ анионов не проводят. Обнаружение их ведется из раствора с применением групповых реактивов и качественных реакций.

Отрицательный результат на анионы кислот свидетельствует о том, что данное вещество может принадлежать к классу оксидов или оснований.

На основании результатов анализа делается вывод о химическом составе вещества. Окончательное заключение должно быть обосновано совокупностью физико-химических свойств, присущих данному веществу.

В выводах указывают:

- а) внешний вид (цвет, состояние и др.);
- б) растворимость в воде и других растворителях;
- в) реакцию среды водного раствора;
- г) ионный состав;
- д) формулу.

Многообразие свойств химических соединений всегда должно предостерегать от какого-либо предвзятого мнения. Ошибочно, например, полагать, что при одном катионе присутствует только один определенного вида анион, и наоборот, потому что исследуемое вещество может оказаться смесью солей, например, сильвинит $NaCl \cdot KCl$.

При расходящихся данных анализ повторяют.

ТЕСТОВЫЕ ЗАДАНИЯ К РАЗДЕЛУ «КАЧЕСТВЕННЫЙ АНАЛИЗ»

Тесты выполняются в процессе самостоятельной работы и представляют собой серию заданий с вариантами ответов к ним. Каждое задание имеет свой порядковый номер, а любой из приведенных вариантов ответов – соответствующий буквенный индекс (А, Б или В).

1. В систематическом анализе используются реакции:

А – обнаружения ионов;

Б – отделения ионов;

В – обнаружения и отделения ионов.

2. Групповым реактивом (реагентом) называется вещество, которое:
А – позволяет осадить из сложной смеси группу ионов;
Б – дает одинаковый внешний эффект с ионами определенной группы;
В – действует внешне одинаково на группу ионов и позволяет осадить эту группу из сложной смеси.
3. Особенностью соли $AgCl$ является способность ее растворяться:
А – в избытке соляной кислоты;
Б – в горячей воде;
В – в концентрированном растворе $NH_4 OH$.
4. Действием соляной кислоты невозможно полностью осадить ионы свинца из раствора, так как соль $PbCl_2$:
А – подвергается гидролизу;
Б – растворима в горячей воде;
В – растворяется в избытке HCl .
5. По кислотно-щелочной классификации первую аналитическую группу составляют катионы:
А – K^+ , Na^+ , Mg^{2+} ;
Б – NH_4^+ , K^+ , Na^+ ;
В – NH_4^+ , K^+ , Na^+ , Mg^{2+} .
6. Условием проведения специфической реакции на ион NH_4^+ является:
А – отсутствие мешающих ионов;
Б – нагревание;
В – нейтральная среда раствора.
7. Растворяется в горячей воде, а при охлаждении выпадает вновь в виде золотистых кристаллов соль:
А – PbI_2 ;
Б – $PbCl_2$;
В – $Pb(NO_3)_2$.
8. Внешним эффектом реакции является:
А – ослабление интенсивности окраски раствора;
Б – увеличение объема раствора;
В – образование газообразных продуктов.
9. Особенностью первой аналитической группы является:
А – отсутствие у нее группового реактива;
Б – отсутствие окраски у водных растворов, содержащих катионы этой группы;
В – наличие группового реактива.
10. Специфической является реакция:
А – $FeCl_3 + 3NaOH = Fe(OH)_3 + 3NaCl$;

Б – $\text{FeCl}_3 + \text{K}_3\text{PO}_4 = \text{FePO}_4 + 3\text{KCl}$;
В – $\text{FeCl}_3 + 3\text{KCNS} = \text{Fe}(\text{CNS})_3 + 3\text{KCl}$.

11. Открытию иона NH_4^+ в растворе:

А – мешают все ионы кроме Pb^{2+} ;

Б – мешают только ионы Pb^{2+} ;

В – не мешают другие ионы.

12. По кислотно-щелочной классификации вторую группу составляют катионы:

А – $\text{Ca}^{2+}, \text{Sr}^{2+}, \text{Ba}^{2+}$;

Б – $[\text{Hg}_2]^{2+}, \text{Ag}^+, \text{Pb}^{2+}$;

В – $\text{Ag}^+, \text{Hg}^{2+}, \text{Pb}^{2+}$.

13. Особенностью соли Hg_2Cl_2 является способность ее:

А – чернеть под действием концентрированного раствора NH_4OH ;

Б – растворяться в горячей воде;

В – растворяться в концентрированном растворе NH_4OH .

14. В предварительных испытаниях при анализе смеси катионов первой и второй групп:

А – открывают ионы серебра;

Б – проводят реакцию «золотой дождь»;

В – открывают ионы аммония.

15. Соляная кислота осаждает катионы:

А – первой группы;

Б – второй группы;

В – первой и второй группы.

3. КОЛИЧЕСТВЕННЫЙ АНАЛИЗ

Объекты анализа в сельском хозяйстве – это почвы, растения, удобрения, пестициды, продукты животноводства и растениеводства. Определяется количественное содержание отдельных элементов или отдельных веществ (компонентов) в неоднородных объектах (например, остаточное содержание пестицидов в почве, в пищевых продуктах, в кормах, содержание K_2O или P_2O_5 в соответствующих удобрениях или почве и т.д.).

Химические методы анализа (гравиметрия, титриметрия) – старые, классические, хорошо разработанные и достаточно точные, и хотя затраты времени для анализа значительные, но они являются широкодоступными и не требуют сложного оборудования. Например, титриметрический анализ может быть выполнен даже в полевых условиях.

3.1. Гравиметрический (весовой) анализ

Гравиметрический (от лат. *gravis* – тяжёлый и греч. *metreo* – измеряю) метод анализа основан на выделении определяемого вещества в чистом виде и его взвешивании. Аналитический сигнал – масса продукта химической реакции.

Основным инструментом анализа являются аналитические весы, точность их измерения (взвешивания) $10^{-5} - 10^{-6}$ г.

Метод характеризуется высокой точностью, но длителен и трудоемок. Его применяют в основном для определения влажности и зольности в продуктах питания, лекарственных препаратах.

Гравиметрический анализ основан на *законе сохранения массы вещества* при химических превращениях: масса веществ, вступивших в химическую реакцию, равна массе образовавшихся веществ.

В гравиметрическом анализе используют методы: осаждения, отгонки (прямой и косвенной), выделения.

1. В *методе осаждения* навеску определяемого вещества растворяют в воде, к полученному раствору добавляют необходимое количество реагента, реакция которого с определяемым веществом сопровождается выпадением осадка. Образовавшийся осадок отделяют от раствора, отмывают от посторонних веществ, высушивают, если необходимо – прокаливают и затем измеряют его массу.

Последовательность аналитических операций в гравиметрическом методе осаждения:

- расчет массы навески анализируемого вещества и ее взвешивание;
- растворение навески;
- создание условий осаждения;
- осаждение (получение осажденной формы);
- отделение осадка фильтрованием;
- промывание осадка;
- получение гравиметрической формы (высушивание, прокаливание до постоянной массы);
- взвешивание гравиметрической формы;
- расчет результатов анализа.

Соединение, в виде которого определяемый компонент осаждают из раствора, называется *осаждаемой формой*. Соединение, масса которого является аналитическим сигналом и которое взвешивают, называют *гравиметрической формой*.

Таблица 3. Получение гравиметрической формы

Определяемый ион	Осадитель	Осажденная форма	Гравиметрическая форма
SO_4^{2-}	Ba^{2+}	BaSO_4	BaSO_4
Fe^{3+}	3OH^-	$\text{Fe}(\text{OH})_3$	Fe_2O_3

Из приведенных примеров видно, что не всегда гравиметрическая форма совпадает с осажденной формой вещества.

2. *Методы отгонки* могут быть прямые и косвенные.

В методе прямой отгонки определяемый компонент выделяют из пробы в виде газообразного продукта, улавливают и затем определяют его массу.

В методах косвенной отгонки массу газообразного продукта определяют по разности масс анализируемого компонента до и после термической обработки.

3. *Метод выделения* основан на выделении определяемого компонента из анализируемого вещества и точном его взвешивании. В основе лежит экстракция – извлечение вещества с помощью растворителя. Таким образом можно определять содержание металлов в сплавах. К примеру, сплав, содержащий золото, растворяют в азотной кислоте. Золото, которое не реагирует с азотной кислотой, остаётся в неизменном виде. Его отфильтровывают, промывают и взвешивают.

Направления использования гравиметрии:

а) определение содержания различных веществ (примесей) или элементов в сельскохозяйственных объектах анализа;

б) определение содержания органической или минеральной составляющей в анализируемом объекте;

в) определение содержания гигроскопической или кристаллизационной воды.

Определение содержания различных веществ (примесей) или элементов в сельскохозяйственных объектах. Из части исследуемого вещества известной массы (навеска) определяемый компонент выделяют тем или иным способом в виде какого-либо соединения. Выделение определенного компонента осуществляется после растворения навески и действия на раствор подходящего реагента, образующего практически нерастворимое вещество (форма осаждения). Осадок отделяют фильтрованием, декантацией или другими способами, отмывают от следов сорбированных компонентов, часто переосаждают. Затем взвешивают и прокаливают до образования устойчивого соединения строго определенного состава (весовая форма), массу которого измеряют (завешивают).

Расчеты осуществляют в соответствии с реализованными химическими реакциями.

Определение содержания органической или минеральной составляющей в анализируемом объекте. Часть исследуемого вещества известной массы (навеска) сжигают (озоляют) до постоянной массы.

Расчеты осуществляют в двух вариантах:

а) вычисление содержания минеральной составляющей (отнесение массы остатка после сжигания к массе взятой навески);

б) вычисление содержания органической составляющей (отнесение потери массы после обжига к массе взятой навески).

Определение воды в веществах. На практике чаще всего определяют содержание гигроскопической воды (влажность) и кристаллизационной связанной воды, входящей в состав кристаллогидратов. В этих целях берется точная навеска исследуемой средней пробы массой 1-3 г и высушивается в сушильном шкафу при определенной температуре до постоянной массы. Температу-

ра сушки 100...110°C (для волокнистых веществ 100... 102°C, для почв около 105°C, для известняка 108...110°C, карбоната натрия – до 270°C).

Лабораторная работа №7 **Определение кристаллизационной воды в кристаллогидрате** **сульфата меди**

Порядок выполнения анализа.

1. Чистый, прокаленный до постоянной массы тигель взвесьте (масса пустого тигля).
2. Насыпать в тигель порошка кристаллогидрата сульфата меди примерно 1/4-1/5 объема тигля и взвесить (масса тигля с навеской).
3. Тигель с навеской поставить в сушильный шкаф (140...150°C) для прокаливания в течение 1-1,5 часа. По окончании прокаливания перенести тигель с навеской в эксикатор для охлаждения на 10-15 минут.
4. Охлажденный в эксикаторе тигель с навеской взвесить и поставить в сушильный шкаф на 20-30 минут для повторного прокаливания, после чего охладить в эксикаторе.
5. Охлажденный в эксикаторе тигель с навеской снова взвесить (масса тигля с навеской после прокаливания). Если повторное взвешивание дает результат, отличающийся от предыдущего не более чем на 0,0001г, последний результат идет в расчет. Если результат повторного взвешивания отличается от предыдущего значительно, операцию прокаливания повторить (прокаливание до постоянной массы).

Запись результата анализа и расчета. (Цифры, приведенные ниже, взяты для примера).

Масса пустого тигля равна 4,62456 г.

Масса тигля с навеской равна 5,84115 г.

Масса навески (5,84115 - 4,62456 г) равна 1,21659 г.

Масса тигля с навеской после прокаливания: 1) 5,40385 г; 2) 5,40365 г; 3) 5,40355 г (в расчет берется последний результат).

Масса удаленной воды: (5,84115 - 5,40355 г) равна 0,43760 г.

Содержание воды (практически измеренное):

в 1,21659г $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ - 0,43760г H_2O ,
в 100 г - х г H_2O .

$$\frac{x=100 \cdot 0,43760}{1,21659} = 35,97\text{г, или } 35,97\%.$$

Точность анализа оценивают путем сравнения практически полученного результата с теоретическим.

Теоретическое содержание воды в составе кристаллогидрата меди $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$:

в 250 г $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ - 90 г H_2O ,
в 100 г - х г H_2O .
 $x = \frac{100 \cdot 90}{250} = 36 \text{ г, или } 36\%.$

Абсолютная ошибка анализа составит: $A = /35,97 - 36/ = 0,03\%$.

Относительная ошибка $\kappa = \frac{0,03 \cdot 100\%}{36} = 0,083\%$.

Точность анализа считается приемлемой, если относительная ошибка не превышает 0,1%.

•Контрольные вопросы и упражнения для самостоятельной работы

1. Каким требованиям должны удовлетворять осадки в весовом анализе?
2. Перечислить условия осаждения кристаллических и аморфных веществ. Что такое форма осаждения и весовая форма?
3. Какую навеску сульфата железа $FeSO_4 \cdot 7H_2O$ следует взять для определения в нем железа в виде Fe_2O_3 (считая норму осадка равной $\sim 0,2$)?

Ответ: 0,7г

4. Сколько миллилитров 0,1н соляной кислоты потребуется для осаждения серебра из навески $AgNO_3$ в 0,6г?

Ответ: ~ 53 мл (с полуторным избытком)

5. Сколько миллилитров 0,5н раствора $(NH_4)_2C_2O_4$ потребуется для осаждения иона Ca^{2+} из раствора, полученного при растворении 0,7г $CaCO_3$?

Ответ: ~ 28 мл (с полуторным избытком ~ 42 мл)

6. Из навески соединения бария получим осадок $BaSO_4$ массой 0,5864г. Какому количеству: а) Ba , б) BaO , в) $BaCl_2 \cdot 2H_2O$ соответствует масса полученного осадка?

Ответ: а) 0,3451г, б) 0,3853г, в) 0,6137г

7. Сколько миллилитров 1н раствора $BaCl_2$ потребуется для осаждения иона SO_4^{2-} , если растворено 2г медного купороса, содержащего 5% примесей? Учесть избыток осадителя.

Ответ: 23мл

8. Вычислить процентное содержание гигроскопической воды в хлориде натрия по следующим данным: масса бюкса 6,1282г, масса бюкса с навеской – 6,7698г, масса бюкса с навеской после высушивания 6,7506г.

Ответ: 2,99%

9. Для определения содержания $BaSO_4$ гравиметрическим методом из 2г образца, содержащего K_2SO_4 , было получено 2,33г $BaSO_4$. Определить массовую долю K_2SO_4 в образце.

Ответ: 87%

10. Для определения бария весовым методом из 2г образца было получено 0,1165г $BaSO_4$. Чему равна массовая доля бария в образце?

Ответ: 3,4%

11. Чему равна масса гептагидрата сульфата железа(II) $[Fe(H_2O)_7]SO_4$ для приготовления 200г 5% - го раствора?

Ответ: 18,2г

12. Чему равна масса гептагидрата сульфата меди (II) $[Cu(H_2O)_7]SO_4$ для приготовления 150г 50% - го р-ра?

Ответ: 134г

13. Для определения алюминия гравиметрическим методом из 1г вещества было получено 0,51г Al_2O_3 . Сколько алюминия содержалось в образце?

Ответ: 27%

14. При определении железа весовым методом из 1г вещества было получено 0,32г Fe_2O_3 . Чему равна массовая доля железа в образце?

Ответ: 22,4%

3.2. Титриметрический (объемный) метод анализа

Задача объемного анализа – определение эквивалентной концентрации раствора одного вещества по известной эквивалентной концентрации раствора другого вещества, а также определение количественного содержания анализируемого вещества в растворе.

Объемный анализ основан на точном измерении объема раствора реактива, затраченного на реакцию с определяемым компонентом.

Титриметрическим анализом он называется потому, что в основе его проведения лежит титрование.

Титрование – это процесс постепенного приливания рабочего раствора – титранта к раствору анализируемого вещества до достижения точки эквивалентности – конца реакции.

Титрант, титрованный раствор – это раствор с точно известной концентрацией.

Точка эквивалентности – момент окончания реакции, когда количество эквивалентов одного вещества становится равно количеству эквивалентов другого вещества: $n_{э1} = n_{э2}$. При наступлении точки эквивалентности титрование прекращают, по объему титранта и его концентрации вычисляют концентрацию анализируемого вещества. Момент окончания титрования, т.е. точка эквивалентности, в разных методах объемного анализа устанавливается по-разному.

Условия для успешной реализации объемного анализа

1. Растворенные вещества должны реагировать между собой с достаточно большой скоростью, и реакции должны быть необратимы (при реакциях, имеющих небольшую скорость, весьма трудно, а часто даже невозможно определить конец титрования, вследствие чего раствор будет перетитрован).

2. Момент окончания реакции (точка эквивалентности) должен четко и хорошо определялся. В методе нейтрализации для фиксирования точки эквивалентности в раствор вводится индикатор.

3. Объем растворов реагирующих веществ должен быть измерен очень точно.

4. Концентрация одного из растворов должна быть известна (такой раствор называется рабочим раствором или титрантом).

В основе всех количественных расчётов в титриметрических методах анализа лежит **закон эквивалентов**: вещества взаимодействуют между собой в количествах, пропорциональных их химическим эквивалентам (молярным массам их эквивалентов). Это означает: для того, чтобы вещества реагировали между собой без остатка, их надо брать в эквивалентных количествах. Суть

закона эквивалентов: вещества реагируют между собой по числу эквивалентов $1:1: n_{э1} = n_{э2}$

Закон эквивалентов для реагирующих растворов имеет вид:

$$C_{н1} \cdot V_1 = C_{н2} \cdot V_2,$$

где $C_{н1}$ – эквивалентная концентрация первого раствора, моль/л;

V_1 — объем первого раствора, л;

$C_{н1} \cdot V_1 = n_{экв}$ – число моль-экв первого растворенного вещества, моль

$C_{н2} V_2 = n_{э2}$ – число моль-экв второго растворенного вещества, моль.

Таким образом, равенство $n_{экв1} = n_{экв2}$ называют точкой эквивалентности или моментом окончания реакции. В точке эквивалентности число моль-экв анализируемого вещества равно числу моль-экв партнера по реакции. Согласно ИЮПАК, *эквивалентом* называется реальная или условная частица, которая в кислотно-основной реакции эквивалентна одному протону или в окислительно-восстановительной реакции – одному электрону

Способы выражения концентрации растворов в объемном (титриметрическом) анализе

В объемном анализе концентрацию растворов главным образом выражают в моль /л (эквивалентная концентрация $C_э$ или $C_н$, а также вычисляют титр раствора (Т).

Молярная концентрация эквивалентов вещества (В) (эквивалентная концентрация или нормальность) равна количеству эквивалентов вещества (В), содержащегося в 1 л раствора. Например, 1 л 0,1н раствора серной кислоты содержит 0,1 моль-экв. H_2SO_4 , а 1 л 5н раствора содержит 5 моль-экв. H_2SO_4 .

Символ: $C_э$ (В), $C_н$ (В), единицы измерения: моль/л.

Рассчитывается $C_н$ (В) по формуле: $C_н (В) = n_{э}(В)/V(л)$

где $n_{э}$ (В) – количество эквивалентов вещества (В), моль.

V – объем раствора, л.

Число эквивалентов вещества (В) можно рассчитать по формуле:

$$n_{э} (В) = m(В) / M_{э}(В),$$

где m (В) – масса растворенного вещества (В), г;

$M_{э}(В)$ – молярная масса эквивалентов вещества (В), г/моль.

Молярная масса эквивалентов кислот, оснований и солей в общем виде рассчитывается по формулам:

$$M_{э(кислоты)} = \frac{M}{\sum H},$$

$$M_{э(основания)} = \frac{M}{\sum OH},$$

$$M_{э(соли)} = \frac{M}{n \cdot Z},$$

где M – молярная масса вещества;

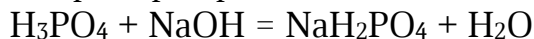
$\sum H^+$ – сумма ионов водорода;

$\sum OH$ – сумма гидроксильных групп;

n – число катионов в молекуле соли;
 Z – заряд катиона.

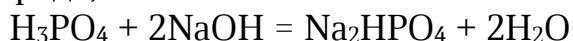
Молярная масса эквивалентов веществ может иметь различную величину в зависимости от условий протекания реакции.

Например, в реакции:



$$M_{\text{Э}}(\text{H}_3\text{PO}_4) = \frac{M}{1} = 98 \text{ г/моль-экв.}$$

Если в ходе реакции в молекуле фосфорной кислоты замещены 2 иона водорода, то:



$$M_{\text{Э}}(\text{H}_3\text{PO}_4) = \frac{M}{2} = \frac{98}{2} = 49 \text{ г/моль-экв.}$$

В окислительно-восстановительных реакциях молярная масса эквивалента вещества определяется по формуле:

$$M_{\text{Э}} = \frac{M}{n},$$

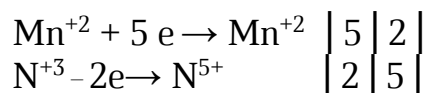
где n – число отданных или принятых электронов одной молекулой восстановителя или окислителя.

Например, в реакции:



окислитель восстановитель

Схема электронного баланса:



$$M_{\text{Э}}(\text{KMnO}_4) = \frac{M}{5} = \frac{158}{5} = 31,6 \text{ г/моль-экв.}$$

$$M_{\text{Э}}(\text{NaNO}_2) = \frac{M}{2} = \frac{69}{2} = 34,5 \text{ г/моль-экв.}$$

$T_{\text{титр}}$ равен массе растворенного вещества в 1 мл раствора. Например, $T_{\text{HCl}} = 0,03604 \text{ г/мл}$. Это означает, что каждый миллилитр этого раствора содержит 0,03604 г HCl.

Символ: $T(B)$, единица измерения – г/мл, рассчитывается по формуле:

$$T(B) = m(B)/V_{\text{р-ра}}(\text{мл}),$$

где $m(B)$ – масса растворенного вещества (B), г;

V – объем раствора, мл.

Титр связан с молярной концентрацией эквивалентов формулой:

$$T(B) = C_{\text{н}}(B) \cdot M_{\text{Э}}(B) / 1000.$$

1. Вычисления, связанные с приготовлением и разбавлением растворов.

Существуют 5 способов выражения концентрации растворов: молярная (C_M), эквивалентная (C_N), титр (Т), моляльная (C_m), процентная (С%).

Так как в практике объемного анализа обычно используются эквивалентная концентрация и титр, поэтому часто приходится проводить вычисления, связанные с переходом от одной концентрации к другой.

Пример 1. Вычислить молярную и эквивалентную концентрации 12%-го раствора серной кислоты плотностью 1,08г/мл.

Решение:

а) по условию задачи имеем 12%-й раствор. Следовательно, 12 г H_2SO_4 содержится в 100 г раствора. Зная массу и плотность раствора, можно найти объем раствора по формуле:

$$V_{p-ра} = \frac{m_{p-ра}}{\rho} = \frac{100}{1,08 \text{ г/мл}} = 92,59 \text{ мл};$$

б) далее составляем пропорцию:

12г H_2SO_4 содержится в 92,59мл раствора;

X г H_2SO_4 содержится в 1000мл раствора;

$$X = \frac{12 \cdot 1000}{92,59} = 129 \text{ г};$$

в) зная, что в 1 л раствора содержится 129г серной кислоты, легко можно определить молярную и эквивалентную концентрации:

$$M(H_2SO_4) = 98 \text{ г/моль}$$

$$C_M (\text{н}_{\text{моль}} \text{ в } 1 \text{ л } p-ра) = \frac{m}{M} = \frac{129 \text{ г}}{98 \text{ г/моль}} = 1,3 \text{ моль, т.е. } p-р 1,3M;$$

$$M_{\Sigma} (H_2 SO_4) = \frac{M}{\Sigma H} = \frac{98}{2} = 49 \text{ г/моль-экв.};$$

$$C_N (\text{н}_{\Sigma} \text{ в } 1 \text{ л } p-ра) = \frac{m}{M_{\Sigma}} = \frac{129 \text{ г}}{49 \text{ г/моль-экв}} = 2,6 \text{ моль, т.е. раствор } 2,6 \text{ н.}$$

Пример 2. Сколько миллилитров 38,3%-го раствора соляной кислоты ($\rho=1,19\text{г/мл}$) необходимо взять, чтобы приготовить 10 л 0,1 н раствора?

Решение: а) сначала находим, сколько граммов HCl должен содержать приготовленный раствор. Составим пропорцию:

0,1 моль-экв. HCl содержится в 1 л раствора;

X моль-экв. HCl содержится в 10 л раствора;

$$X = \frac{0,1 \cdot 10}{1} = 1 \text{ моль-экв.};$$

$$m_{HCl} = n_{\text{ЭКВ}} \cdot M_{\text{ЭКВ}} = 1 \cdot 36,5 \text{ г};$$

$$M_{\text{ЭКВ}}(HCl) = \frac{M}{1} = 36,5 \text{ г/ моль-ЭКВ.};$$

б) рассчитаем массу 38,3%-го раствора, содержащего 36,5 г HCl
38,3г HCl содержится в 100 г раствора

36,5г HCl содержится в Y г раствора

$$Y = \frac{36,5 \cdot 100}{38,3} = 92,2 \text{ г.}$$

в) зная массу 38,3%-го раствора и его плотность, находим объем раствора по формуле:

$$V_{\text{р-ра}} = \frac{m_{\text{р-ра}}}{\rho} = \frac{92,2 \text{ г}}{1,192 \text{ г/мл}} = 80 \text{ мл.}$$

Следовательно, для приготовления 10 л 0,1 н раствора нужно взять 80 мл 38,3%-го раствора HCl , отмерив ее мерным цилиндром, и добавить воды до объема 10 л.

Пример 3. Какой объем 0,2 н раствора можно получить из 0,5 л 8,8 н раствора $CuSO_4$?

Решение: задача решается по закону эквивалентов для реагирующих растворов:

$$C_{\text{ЭКВ1}} \cdot V_1 = C_{\text{ЭКВ2}} \cdot V_2;$$

$$V_2 = \frac{C_{\text{ЭКВ1}} \cdot V_1}{C_{\text{ЭКВ}}} = \frac{0,5 \cdot 0,8}{0,2} = 2 \text{ л};$$

Пример 4. Найти молярную концентрацию эквивалентов и титр 15%-го (по массе) раствора H_2SO_4 ($\rho = 1,10 \text{ г/мл}$).

Решение. Для расчета нормальности раствора найдем массу серной кислоты, содержащуюся в 1000 мл ($m(\text{р-ра}) = V \cdot \rho = 1000 \cdot 1,1 = 1100 \text{ г}$) раствора:

$$y = 15 \cdot 1100 / 100 = 165 \text{ г. серной кислоты в 1 л раствора.}$$

Молярная масса H_2SO_4 равна 98 г/моль. $Z = 2$ (т.к. $2H^+$), следовательно, $M_z = 98/2 = 49 \text{ г/моль}$. Тогда $C_n = 165 / (49 \cdot 1) = 3,36 \text{ моль/л}$.

$$T = m/V = 165/1000 = 0,165 \text{ г/мл.}$$

Ответ: $C_n = 3,36 \text{ моль/л}$, $T = 0,165 \text{ г/мл}$.

2. Расчеты, связанные с вычислением результатов титрования.

Пример 1. Сколько граммов карбоната натрия Na_2CO_3 было взято, если после растворения его в мерной колбе на 250 мл и доведения водой до метки взяли 25 мл пипеткой и на титрование этого количества раствора пошло 20,2 мл 0,101 н раствора соляной кислоты?

Решение: по закону эквивалентов для реагирующих растворов находим эквивалентную концентрацию раствора карбоната натрия (объемы раствора не обязательно переводить в литры):

$$C_{n1} \cdot V_1 = C_{n2} \cdot V_2;$$

$$C_n(Na_2CO_3) \cdot 25 = 0,101 \cdot 20,2;$$

$$C_n(Na_2CO_3) = 0,0816 \text{ н.}$$

Зная эквивалентную концентрацию, можно рассчитать титр раствора по формуле:

$$T = \frac{C_{\text{ЭКВ}} \cdot M_{\text{ЭКВ}}}{1000} = \frac{0,0816 \cdot 53}{1000} = 0,004325 \text{ г/мл.}$$

Массу карбоната натрия в 250мл раствора можно найти из пропорции:
 0,004325г Na_2CO_3 - в 1 мл раствора;
 X г Na_2CO_3 – в 250 мл раствора.

$$X = \frac{0,004325 \cdot 250}{1} = 1,08125 \text{ г } \text{Na}_2\text{CO}_3 = 1,081 \text{ г}$$

Пример 2. При титровании навески NaOH массой 0,1102 г (растворенной в произвольном количестве воды) израсходовано 24 мл раствора соляной кислоты. Рассчитать C_{H} и титр HCl .

Решение: определить число моль - эквивалентов NaOH в навеске по формуле:

$$n_{\text{ЭКВ}} = \frac{m}{M_{\text{ЭКВ}}} = \frac{0,1102}{40} = 0,002755 \text{ моль-ЭКВ.}$$

$$M_{\text{ЭКВ}}(\text{NaOH}) = \frac{M}{1} = 40 \text{ г/моль-ЭКВ.}$$

В точке эквивалентности (в момент окончания реакции) $n_{\text{ЭКВ}1} = n_{\text{ЭКВ}2}$, то есть 0,002755 моль-ЭКВ. (NaOH) = 0,002755 моль - экв. (HCl).

Далее рассчитываем эквивалентную концентрацию и титр раствора соляной кислоты:

$$C_{\text{H}} \cdot V = n_{\text{Э}}$$

$$C_{\text{H}}(\text{HCl}) = \frac{n_{\text{ЭКВ}}(\text{HCl})}{V(\text{HCl})} = \frac{0,002755 \text{ моль-ЭКВ}}{0,024 \text{ л}} = 0,1148 \text{ моль /л};$$

$$C_{\text{ЭКВ}}(\text{HCl}) = 0,1148 \text{ н};$$

$$T(\text{HCl}) = \frac{C_{\text{ЭКВ}} \cdot M_{\text{ЭКВ}}}{1000} = \frac{0,1148 \cdot 36}{1000} = 0,0041328 \text{ г/мл.}$$

$$T(\text{HCl}) = 0,0041328 \text{ г/мл}$$

Пример 3. Сколько граммов гидроксида натрия было в растворе, если на нейтрализацию этого раствора израсходовано 10 мл соляной кислоты, эквивалентная концентрация которого 0,1024 н?

Решение. Зная объем раствора соляной кислоты (10 мл = 0,01л) и эквивалентную концентрацию этого раствора, рассчитываем, сколько моль-ЭКВ. соляной кислоты вступило в реакцию:

$$n_{\text{Э}} = C_{\text{H}} \cdot V;$$

$$n_{\text{Э}}(\text{HCl}) = 0,1024 \cdot 0,01 = 0,001024 \text{ моль.}$$

$$\text{В точке эквивалентности } n_{\text{Э}1} = n_{\text{Э}2},$$

$$\text{т.е. } 0,001024 \text{ моль-ЭКВ. (HCl)} = 0,001024 \text{ моль-ЭКВ. (NaOH).}$$

Итак, в растворе было 0,001024 моль-ЭКВ. NaOH . Чтобы определить массу NaOH в растворе, можно воспользоваться формулой $m = n_{\text{ЭКВ}} \cdot M_{\text{ЭКВ}}$:

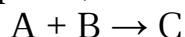
$$m_{\text{NaOH}} = 0,001024 \cdot 40 = 0,04096 \text{ г.}$$

$$M_{\text{Э}}(\text{NaOH}) = \frac{M}{1} = 40 \text{ г/ моль - экв.}$$

Способы титрования в объемном анализе

В титриметрии используют три способа титрования: прямое, обратное и титрование заместителя.

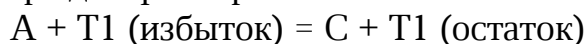
1. *Прямое титрование* – это титрование раствора определяемого вещества А непосредственно раствором титранта В. Его применяют в том случае, если реакция между А и В протекает быстро.



Расчет концентрации определяемого вещества:

$$C_n(A) V(A) = C_n(B) V(B)$$

2. *Обратное титрование* заключается в добавлении к определяемому веществу А избытка точно известного количества стандартного раствора Т1 и после завершения реакции между ними, титровании оставшегося количества Т1 раствором титрана Т2. Этот способ применяют в тех случаях, когда реакция между А и В протекает недостаточно быстро, либо нет подходящего индикатора для фиксирования точки эквивалентности реакции.

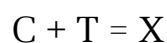
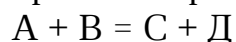


Расчет концентрации определяемого вещества:

$$n_3(T1) = n_3(A) + n_3(T2)$$

$$C_n(A) * V(A) = C_n(T1) * V(T1) - C_n(T2) * V(T2)$$

3. *Титрование по заместителю* заключается в титровании титрантом В не определяемого количества вещества А, а эквивалентного ему количества заместителя С, получающегося в результате предварительно проведенной реакции между определяемым веществом А и каким-либо реагентом. Такой способ титрования применяют обычно в тех случаях, когда невозможно провести прямое титрование.



Расчет концентрации определяемого вещества:

$$n_3(A) = n_3(C) = n_3(D) = n_3(T)$$

$$n_3(A) = n_3(T)$$

Приготовление стандартных растворов (титрантов)

Для приготовления стандартных растворов (титрантов) применяют три способа.

1. *Первичный стандартный раствор.* Титрованные растворы некоторых веществ можно получить по точной навеске, отвешенной на аналитических весах с точностью до четвертого знака после запятой. Навеску вещества высыпают в мерную колбу определенного объема и растворяют в воде, налитой до отметки. Приготовленный таким образом раствор часто называют раствором с приготовленным титром, его же можно называть исходным раствором, по которому устанавливают точные титрованные растворы. Этот способ приготовления рабочих растворов можно применять только в тех случаях, когда растворимое вещество химически чистое и не изменяется при хранении. Такие вещества называются стандартными.

2. *Вторичный стандартный раствор.* Поскольку химически чистых веществ немного, то обычно используют другой способ: сначала готовят рас-

твор исследуемого вещества приблизительно той концентрации, которая требуется. Для этих целей на технических весах отвешивают немного больше вещества, чем нужно по расчетной норме, и растворяют в мерной колбе определенного объема. Если необходимо, то раствор профильтровывают. Затем берут 10-20 мл приготовленного раствора и точно устанавливают его титр по раствору известной концентрации (первичному стандарту). Растворы, полученные таким образом, называют растворами с установленным титром.

3. *Титрованные растворы* готовят из так называемых фиксаналов, выпускаемых промышленностью. Фиксаналы (рис.29) представляют собой точную навеску вещества, насчитанную на определенный объем и запаиваемую в ампулах. Для приготовления титрованного раствора из фиксанала содержимое ампулы количественно переносят в мерную колбу и растворяют водой до определенного объема.



Рис. 29. Фиксаналы

Проведение титриметрического (объемного) анализа

1. При анализе растворов пробу исследуемого материала отмеряют пипеткой или бюреткой и титруют. В случае концентрированных растворов предварительно с помощью ареометра определяют плотность, а по таблице — его приблизительную концентрацию. После этого исследуемый раствор разбавляют в мерной колбе так, чтобы его концентрация приблизительно соответствовала концентрации титранта.

2. При анализе твердого вещества его точно отвешивают на аналитических весах, растворяют, разбавляют в мерной колбе до нужного объема и проводят определение. Здесь так же, как и при анализе жидкости, определяемое вещество растворяют в таком объеме, чтобы концентрация его была близкой к концентрации рабочего раствора.

3. Анализируемые жидкости в случае необходимости следует подготовить к титрованию посредством подкисления раствора, прибавления индикатора, нагреванием и т.д.

4. В большинстве случаев приливают титрованный раствор к исследуемому, однако иногда поступают наоборот.

5. Для большей гарантии в анализе титрование исследуемого вещества проводят трижды и берут среднее значение. Объемы при титровании должны отличаться не более чем на 0,1 - 0,2 мл. Запись можно вести по форме (табл. 4).

Таблица 4. Пример оформления результатов анализа

Объем раствора, взятого для титрования, мл	Объем раствора, пошедшего на титрование, мл
10	9,7
10	9,8
10	9,8

$$V_{\text{ср}} = \frac{9,7+9,8+9,8}{3} = 9,77 \text{ мл} = 0,00977 \text{ л}$$

6. Измерительная посуда, применяемая в анализе, должна быть хорошо вымыта; бюретки, пипетки следует предварительно ополаскивать применяемыми растворами. По окончании работ измерительная посуда должна быть сразу вымыта и просушена, находящиеся в бюретке остатки рабочих растворов никогда не следует сливать обратно в бутылку. Они либо могут быть использованы в дальнейшей работе, либо отброшены.

Существуют различные методы объемного анализа. В зависимости от типа химических реакций, лежащих в основе метода, их классифицируют (табл. 5).

Методы объемного (титриметрического) анализа

Таблица 5. Классификация титриметрических методов анализа

Метод титрования, тип реакции	Подгруппы методов	Вещества, применяемые для приготовления титрантов
Кислотно-основное $\text{H}_3\text{O}^+ + \text{OH}^- = 2\text{H}_2\text{O}$	Ацидиметрия (H_3O^+) Алкалиметрия (OH^-)	HCl NaOH, Na_2CO_3
Окислительно-восстановительное $a\text{Ox}_1 + b\text{Red}_2 = a\text{Red}_1 + b\text{Ox}_2$	Перманганатометрия Иодометрия Дихроматометрия Броматометрия Иодатометрия Ванадатометрия Титанометрия Хромометрия	KMnO_4 I_2 $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ KBrO_3 KIO_3 NH_4VO_3 TiCl_3 CrCl_2
Осадительное	Аргентометрия Роданидометрия Меркурометрия	AgNO_3 NH_4CNS $\text{Hg}_2(\text{NO}_3)_2$
Комплексонометрическое	Комплексонометрия	ЭДТА

3.2.1 Метод нейтрализации (кислотно-основное титрование)

Метод кислотно-основного титрования основан на реакциях взаимодействия кислот и оснований с образованием слабодиссоциирующих молекул воды, т.е. на реакциях нейтрализации:



В зависимости от того, какое вещество является титрантом в данном методе их можно подразделить на ацидиметрическое титрование (титрант – кислота) и алкалиметрическое титрование (титрант – основание).

Этот метод можно применять для количественного определения кислот (HCl , HBr , HNO_3 , H_2SO_4 , H_3PO_4 , CH_3COOH и др.), щелочей (KOH , NaOH , $\text{Ba}(\text{OH})_2$ и др.), солей, способных гидролизаться в водных растворах (Na_2CO_3 , $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7$, NH_4Cl и др.).

Реакция нейтрализации не сопровождается внешним эффектом, и точку эквивалентности определяют с помощью индикаторов, которые изменяют окраску при переходе точки эквивалентности, т.к. без них установить момент окончания реакции невозможно.

Индикатором (лат. indicator – указатель) называется вещество, видимо изменяющее свои свойства (окраску, люминесценцию, растворимость) при изменении концентрации какого-либо компонента в растворе. У правильно выбранного индикатора изменение окраски должно происходить в точке эквивалентности или вблизи неё.

В методах кислотно-основного титрования для определения конечной точки титрования используют кислотно-основные индикаторы.

Кислотно-основные индикаторы – слабые органические кислоты или основания, кислотная и основная формы которых отличаются по окраске, т.е. вещества, окраска которых зависит от pH.

В связи с тем, что кислотно-основные индикаторы представляют собой слабые кислоты или слабые основания, любой индикатор диссоциирует в растворе согласно уравнению:



Окраска раствора, в котором индикатор находится в молекулярной форме (HInd), отличается от окраски раствора, в котором индикатор находится в ионной форме (Ind⁻). Так, молекулы фенолфталеина HInd бесцветны, а его анионы Ind⁻ окрашены в малиновый цвет. Достаточно к раствору, содержащему фенолфталеин, прибавить 1-2 капли щелочи, как введенные OH⁻-ионы станут связывать катионы H⁺ с образованием слабого электролита – молекул воды. При этом равновесие диссоциации индикатора сместится вправо, и накопление анионов Ind⁻ вызовет окрашивание раствора в малиновый цвет.

Область перехода индикатора – это интервал значений pH, в пределах которого происходит изменение окраски кислотно-основных индикаторов (табл. 6).

Значение pH, при котором заканчивают титрование с данным индикатором, называется *показателем титрования* (для данного индикатора) – pT

Правило подбора индикатора в методе нейтрализации

Для каждой пары реагирующих растворов пригодны те индикаторы, показатели титрования (pT) которых попадают в интервал скачка на кривой титрования.

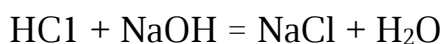
Природа реагирующих кислот и оснований оказывает непосредственное влияние на величину рН раствора в точке эквивалентности, и пользоваться во всех случаях одним и тем же индикатором нельзя.

Таблица 6. Области перехода и показатели титрования важнейших индикаторов

Индикатор	Цвет индикатора до области перехода рН	Область перехода рН	Цвет индикатора после области перехода рН	Показатель титрования рТ
Метиловый оранжевый	Красный	3,1 - 4,6	Желтый	4,0
Метиловый красный	Красный	4,4 - 6,2	Желтый	5,5
Лакмус	Красный	5,0 - 8,0	Синий	7,0
Фенолфталеин	Бесцветный	8,2 – 9,8	Малиновый	9,0

Типичные случаи титрования в методе нейтрализации

1. Титрование сильной кислоты сильным основанием:



В момент окончания реакции (в точке эквивалентности) рН=7, среда нейтральная, так как соль – хлорид натрия (NaCl) гидролизу не подвергается.

Кривая нейтрализации характеризуется резким изменением рН вблизи точки эквивалентности. В данном случае интервал скачка на кривой титрования от рН 4 до рН 10.

Вывод: при титровании сильной кислоты сильным основанием можно применить любой из представленных индикаторов, т.к. их рТ попадают в интервал скачка на кривой титрования.

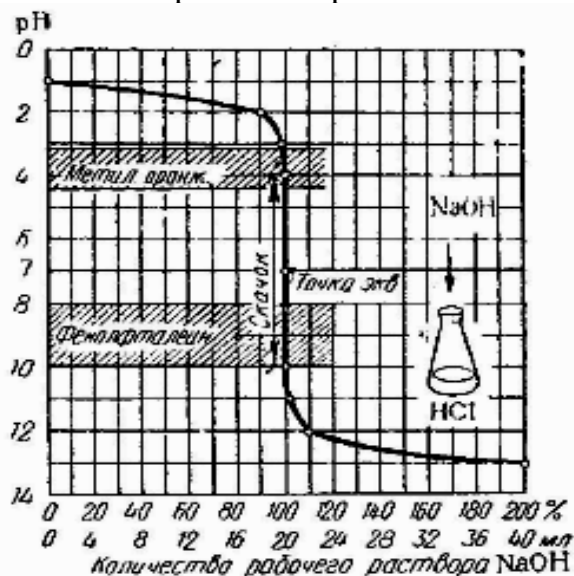
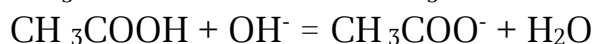
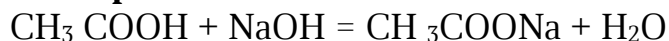
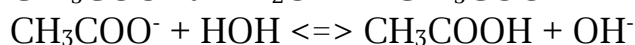
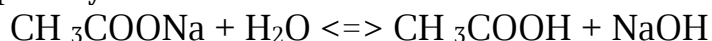


Рис.31 Кривая титрования сильной кислоты сильным основанием

2. Титрование слабой кислоты сильным основанием:



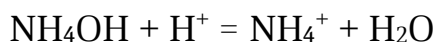
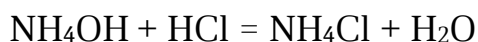
Образующаяся в результате реакции соль - ацетат натрия - подвергается гидролизу:



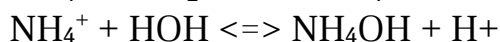
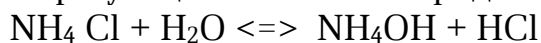
В растворе появляется избыток ионов OH^- , поэтому в момент окончания реакции среда раствора щелочная $\text{pH} > 7$. Происходит сужение скачка титрования в кислой области, т.к. кислота слабая. Интервал скачка на кривой титрования в данном случае от $\text{pH} 7,8$ до $\text{pH} 10$.

Вывод: при титровании слабой кислоты сильным основанием применяют фенолфталеин, показатель титрования которого (pT) равен 9 и входит в пределы скачка титрования.

3. Титрование слабого основания сильной кислотой:



Образующаяся соль – хлорид аммония – подвергается гидролизу:



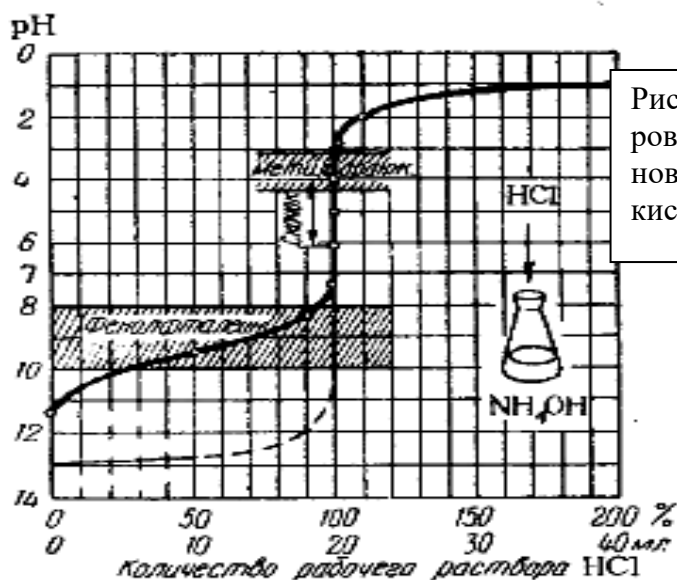


Рис.33 Кривая титрования слабого основания с сильной кислотой

В растворе накапливаются ионы H^+ , поэтому в точке эквивалентности среда раствора кислая, $pH < 7$. Происходит сужение скачка титрования в щелочной области, т.к. основание слабое. Интервал скачка на кривой титрования в данном случае от $pH 6,3$ до $pH 4$.

Вывод: при титровании слабого основания сильной кислотой применяют метиловый оранжевый, показатель титрования которого (pT) равен 4, или метиловый красный, показатель титрования которого (pT) равен 5,5.

При титровании слабой кислоты слабым основанием (или наоборот) происходит сужение скачка титрования и в кислой, и в щелочной области. Такой случай титрования невозможен из-за отсутствия скачка титрования и определить момент окончания реакции невозможно.

Приготовление стандартных растворов в методе нейтрализации

1. Рабочие растворы щелочей (KOH , $NaOH$) готовят из реактивных препаратов. Для приготовления 1 л 0,1 н раствора едкого натрия или калия на технических весах отвешивают немного больше (около 4,5 г), чем положено по расчету, и растворяют в мерной колбе. Установление точной концентрации полученного раствора можно вести по раствору щавелевой кислоты, который готовится по точной навеске. Для титрования отмеривают 20-25 мл раствора в коническую колбу или стаканчик, разбавляют небольшим количеством воды, прибавляют 2-3 капли индикатора фенолфталеина и, поместив сосуд на белую бумагу, начинают осторожно приливать из бюретки раствор щелочи при постоянном помешивании, сначала большими порциями, а под конец — по каплям. Титрование ведут до розового цвета, не исчезающего примерно около минуты. Отсчет ведут по нижнему мениску.

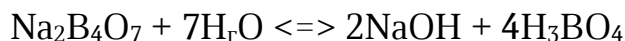
2. Для приготовления рабочих растворов кислот HCl и H_2SO_4 можно использовать их растворы как разбавленные, так и концентрированные. При приготовлении рабочих растворов из концентрированных кислот их сначала разбавляют в 3-4 раза водой и определяют плотность ареометром, затем берут

соответствующее количество и разбавляют в определенном объеме воды. Например, плотность соляной кислоты 1,125 г/мл. Это соответствует 24,78%-му раствору HCl . Для приготовления 1 л 0,1н раствора HCl (1 моль-экв. = 36,46 г) надо взять 3,646 г кислоты. В имеющемся растворе необходимое количество кислоты равно $(3,646 \cdot 100) : 24,78 = 14,73$ г, или $14,73 : 1,125 = 13,09$ мл. Итак, нужно взять 13,09 мл HCl . Обычно берут немного больше и разводят водой до 1 л.

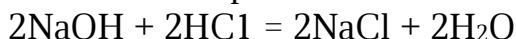
Точные концентрации рабочих растворов кислот устанавливают по растворам соды Na_2CO_3 , или буры $Na_2B_4O_7 \cdot 10H_2O$. Если в лаборатории отсутствует чистая безводная сода, то ее готовят из бикарбоната ($NaHCO_3$) путем высушивания при температуре $250 \div 300^\circ C$ в течение часа. Устанавливают титр рабочего раствора кислоты как по приготовленному раствору соды, так и способом отдельных навесок. Во втором способе отвешивают на аналитических весах три навески от 0,2 до 0,26 г карбоната натрия и растворяют в 40 мл воды. Затем прибавляют в каждую пробу по 2 капли индикатора метилоранжа и титруют на холоде приготовленным раствором кислоты до появления розового цвета.

Лабораторная работа №8 **Определение молярной** **концентрации эквивалента и титра соляной кислоты по буре**

Исходным веществом, наиболее удобным для установления эквивалентной концентрации и титра соляной кислоты, считают тетраборат натрия (бур) $Na_2B_4O_7 \cdot 10H_2O$. Водные растворы его, благодаря гидролизу, имеют щелочную реакцию:



Образующийся 2 моль $NaOH$ оттитровывают соляной кислотой:



В ходе титрования равновесие гидролиза тетрабората натрия смещается вправо, и все новые количества щелочи поступают в раствор до тех пор, пока соль полностью не прореагирует.

Из суммарного уравнения



видно, что в результате реакции накапливается слабая ортоборная кислота, следовательно, рН раствора в точке эквивалентности будет меньше 7, и для титрования следует взять индикатор метиловый оранжевый или метиловый красный.

1. Приготовление 100 мл 0,1 н исходного раствора тетрабората натрия (буры).

$M(Na_2B_4O_7 \cdot 10H_2O) = 381,4$ г/моль;

$M_{\text{экв}}(Na_2B_4O_7 \cdot 10H_2O) = \frac{M}{2} = 190,7$ г/моль-экв.

Для приготовления 100 мл 0,1 н раствора требуется $m = C_n \cdot M_3 \cdot V = 190,7 \cdot 0,1 \cdot 0,1 = 1,907$ г буры. Но отвесить точно вычисленное количество трудно. Поэтому в маленькой пробирке или на часовом стекле берут навеску свежеперекристаллизованной (не выветрившейся) буры около 2 г, с точностью до 0,0002 г, переносят при помощи воронки в мерную колбу емкостью 100 мл, обмывая воронку, приливают немного *горячей воды*, так как в холодной воде бура растворяется плохо. Добившись полного растворения, охлаждают колбу водой под краном и доводят объем раствора дистиллированной водой до метки. Приготовленный раствор тщательно перемешивают, закрыв колбу пробкой.

Титр буры вычисляют, как обычно, делением навески на объем раствора. Положим, что навеска буры составляла 1,8764 г, тогда:

$$T = \frac{1,8764 \text{ г}}{100 \text{ мл}} = 0,01876 \text{ г/мл.}$$

Эквивалентную концентрацию раствора вычисляют по формуле:

$$C_n = \frac{T \cdot 1000}{M_{\text{экв}}} = \frac{0,01876 \cdot 1000}{190,7} = 0,09837 \text{ моль/л;}$$

$$C_n = 0,09837 \text{ н.}$$

Величины титра и эквивалентной концентрации раствора всегда должны иметь четыре значащих цифры.

2. Установка эквивалентной концентрации раствора соляной кислоты по буре.

Титрование проводят с метиловым оранжевым путем приливания соляной кислоты из бюретки к раствору буры.

Порядок проведения анализа:

1. Тщательно вымытую бюретку дважды ополаскивают небольшими порциями раствора *НС1* для удаления остатков воды. Пользуясь воронкой, наполняют бюретку раствором соляной кислоты так, чтобы мениск его был несколько выше нулевого деления. Заполняют раствором оттянутую трубку, вытеснив из нее пузырьки воздуха, убирают воронку (так как с нее может капать раствор) и, выпуская лишнюю кислоту, устанавливают нижний край мениска на нулевом делении. В таком состоянии бюретка подготовлена к работе.

2. Чистую пипетку емкостью 10 мл ополаскивают раствором буры и отмеряют 10 мл его в коническую колбу для титрования. Последнюю каплю жидкости из пипетки не выдувают, а только прикасаются ее концом к стенке колбы. К раствору буры приливают одну каплю метилового оранжевого (раствор буры должен окраситься в желтый цвет).

3. Для удобства титрования в другой конической колбе готовят раствор «свидетеля»: отмеряют в нее 20 мл дистиллированной воды, прибавляют одну каплю метилового оранжевого и несколько капель соляной кислоты. Раствор «свидетеля» должен быть слабо-розовым.

4. На плоскость штатива кладут лист белой бумаги (экран), ставят на него колбу с раствором «свидетеля» и колбу с исходным раствором буры. Титруют желтый раствор буры раствором соляной кислоты до тех пор, пока цвет раствора «свидетеля» и цвет раствора буры не станет одинаковым. Титрование

проводят 3-4 раза до получения сходящихся результатов (т.е. результаты должны отличаться друг от друга не более чем на 0,1 мл).

Серию результатов титрования записывают в лабораторный журнал.

Допустим, что на 10 мл 0,1 н раствора буры при четырех титрованиях было израсходовано 9,5; 9,7; 9,8 и 9,8 мл соляной кислоты. Первое (9,5) из этих чисел отбрасывают как сильно отклонившуюся величину. Из остальных трех отсчетов берут среднее (цифры приведены для примера).

$$V_{\text{cp}}(\text{HCl}) = \frac{9,7+9,8+9,8}{3} = 9,77 \text{ мл};$$

$$V_{\text{cp}}(\text{HCl}) = 0,00977 \text{ л.}$$

По закону эквивалентов для реагирующих растворов вычисляют эквивалентную концентрацию раствора соляной кислоты:

$$C_{\text{н1}} \cdot V_1 = C_{\text{н2}} \cdot V_2;$$

$$C_{\text{н}}(\text{HCl}) \cdot 0,00977 = 0,1 \cdot 0,01;$$

$$C_{\text{н}}(\text{HCl}) = 0,1024 \text{ н.}$$

Стандартизированный раствор соляной кислоты используют для последующих определений.

Зная $C_{\text{н}}(\text{HCl})$, можно вычислить титр этого раствора:

$$T(\text{HCl}) = \frac{C_{\text{н}} M_{\text{Э}}}{1000} = \frac{0,1024 \cdot 36,5}{1000} = 0,003737 \text{ г/мл}$$

$$M_{\text{Э}}(\text{HCl}) = \frac{M}{1} = 36,5 \text{ г/моль.}$$

Лабораторная работа №9 **Определение количественного** **содержания щелочи (KOH) в заданном растворе**

Порядок проведения анализа. В аликвоту исследуемого раствора щелочи добавляют 1-2 капли метилоранжа, титруют соляной кислотой, эквивалентная концентрация которой определена по буре в предыдущей работе, до перехода желтой окраски в слабо-розовую, сравнивая окраску со «свидетелем». По объему соляной кислоты, пошедшей на титрование, производят расчет.

По закону эквивалентов:

$$n_{\text{Э}}(\text{KOH}) = n_{\text{Э}}(\text{HCl});$$

$$\frac{m}{M_{\text{Э}}} = V_{(\text{HCl})} \cdot C_{\text{н}}(\text{HCl});$$

$$m_{\text{KOH}} = V_{(\text{HCl})} \cdot C_{\text{р}}(\text{HCl}) \cdot M_{\text{Э}}(\text{KOH}),$$

где m_{KOH} – масса щелочи KOH, г;

$M_{\text{Э}}(\text{KOH})$ – молярная масса эквивалента щелочи KOH, г/моль;

$V_{(\text{HCl})}$ – объем соляной кислоты, израсходованной на титрование, л.

Лабораторная работа №10 **Определение общей, титруемой, кислотности плодов и овощей**

Порядок проведения анализа:

1. Из измельченной средней пробы берут в предварительно взвешенный стаканчик приблизительно 20 г анализируемого материала, взвешивают с точностью до 0,01 г, переносят навеску без потерь в мерную колбу вместимостью 200 мл, ополаскивают стаканчик несколько раз дистиллированной водой, сливая её в ту же колбу.

2. Ставят колбу на водяную баню с $t=80^{\circ}\text{C}$ и выдерживают 15 минут, для гомогенизированных продуктов – 5 минут. Дают колбе остыть, доводят объем раствора дистиллированной водой до метки, хорошо перемешивают.

3. Берут пипеткой 20 мл прозрачной вытяжки. Если необходимо, предварительно фильтруют её, переносят в коническую колбу, добавляют 2-3 капли фенолфталеина и титруют стандартизированным раствором до появления бледно-малинового окрашивания, не исчезающего в течение 1 минуты.

Общую кислотность продукта в процентах (X) вычисляют по уравнению:

$$X = \frac{V_1 \cdot T \cdot V_2 \cdot K \cdot 100}{m \cdot V_3},$$

где V_1 – объем стандартизированного раствора (0,1н) NaOH, пошедший на титрование, мл;

T – поправка к титру 0,1н раствора Na OH;

V_2 – общий объем полученной вытяжки, мл;

m – навеска анализируемого образца, г;

V_3 – объем вытяжки, взятый для титрования, мл;

K – коэффициент для пересчета 0,1 н раствора Na OH на преобладающую в образце кислоту:

яблочную – 0,0067 (семечковые и косточковые плоды);

лимонную – 0,0064 (цитрусовые плоды и ягоды);

щавелевую – 0,0063 (щавель, шпинат);

молочную – 0,0090 (солено-квашенные продукты);

уксусную – 0,0060 (маринады);

винную – 0,0075 (виноградная).

Анализируя жидкие продукты, берут пипеткой 10 - 25 мл сока или раствора, из приведенного расчетного уравнения исключают величины навески и общего объема вытяжки.

• Контрольные вопросы и упражнения для самостоятельной работы

1. Какие условия необходимы для успешного проведения объемного (титриметрического) анализа?
2. Какой закон лежит в основе всех методов объемного анализа? Как он формулируется? Написать его математическое выражение.
3. Что такое титр, эквивалентная концентрация, точка эквивалентности? Какая формула связывает титр и эквивалентную концентрацию?
4. В чем суть метода нейтрализации? Как практически определить момент окончания реакции в методе нейтрализации?
5. Какие вещества называются индикаторами? Что такое область перехода индикатора? Области перехода каких индикаторов вы знаете?

6. Почему в методе нейтрализации необходимо использовать индикаторы? От чего зависит выбор индикатора в методе нейтрализации? Сформулировать правило подбора индикатора.

7. Какие индикаторы можно использовать при титровании:

а) сильной кислоты сильным основанием (или наоборот);

б) слабой кислоты сильным основанием (или наоборот);

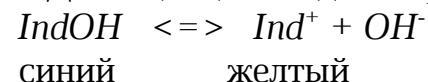
в) слабого основания сильной кислотой (или наоборот)?

8. Указать, какую из перечисленных ниже солей можно использовать в методе нейтрализации:

Na_2SO_4 , $Ba(NO_3)_2$, K_2CO_3 . Объяснить правильность выбора.

Написать уравнение гидролиза этой соли.

9. Диссоциацию индикатора можно выразить уравнением:



Определить окраску индикатора в нейтральной, кислой и щелочной среде.

10. Рассчитать молярные массы эквивалентов H_2SO_4 и $Ba(OH)_2$ в реакциях полной нейтрализации и в реакциях неполной нейтрализации.

11. Сколько граммов $Na_2B_4O_7 \cdot 10H_2O$ содержится в 400 мл 0,1 н р-ра? Рассчитать титр этого раствора.

Ответ: 7,628 г; 0,01907 г/мл

12. Определить эквивалентную концентрацию раствора ортофосфорной кислоты, если в 3л раствора содержится 19,6 г H_3PO_4 .

Ответ: 0,2 н.

13. Сколько граммов $Ca(OH)_2$ требуется для нейтрализации 0,5 моль-экв. кислоты?

Ответ: 18,5 г

14. Определить эквивалентную концентрацию раствора H_2SO_4 , если известно, что на нейтрализацию 0,09 моль-экв. щелочи необходимо 20 мл раствора этой кислоты.

Ответ: 4,5 н.

15. Сколько граммов гидроксида натрия было в растворе, если на нейтрализацию этого раствора израсходовано 25 мл 0,8 н раствора соляной кислоты?

Ответ: 0,8 г

16. Какой объем 0,03 н раствора уксусной кислоты требуется для нейтрализации раствора, содержащего 0,0855 г $Ba(OH)_2$?

Ответ: 33 мл

17. Сколько граммов KOH содержится в 1л 25%-го раствора ($\rho=1,24$ г/мл)? Рассчитать титр и эквивалентную концентрацию этого раствора.

Ответ: 310 г; 0,31 г/мл; 5,54 н.

18. На нейтрализацию 12 мл раствора HNO_3 с титром 0,008505 г/мл израсходовано 36 мл раствора $Ca(OH)_2$. Рассчитайте C_n раствора $Ca(OH)_2$.

Ответ: 0,045 н.

Лабораторная работа №11

Определение временной (карбонатной) жесткости воды

С помощью рабочего раствора соляной кислоты определяют не только содержание щелочей, но и некоторых солей. Большое практическое значение имеет определение карбонатной жесткости воды.

В условиях сельского хозяйства жесткость природных вод изучают, чтобы выяснить их пригодность для растениеводства, животноводства, а также для технических целей (охлаждения двигателей тракторов, автомашин и т.д.).

Известно, что жесткость обусловлена присутствием в воде растворимых солей кальция и магния.

Карбонатная жесткость зависит от содержания в воде гидрокарбонатов кальция и магния. Она почти полностью устраняется кипячением, при котором гидрокарбонаты разлагаются:



Поэтому карбонатную жесткость называют *устраняемой* или *временной*.

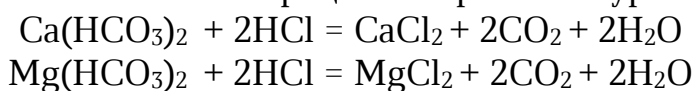
Некарбонатная жесткость вызывается присутствием в воде сульфатов, хлоридов, нитратов кальция и магния. Кипячением она не устраняется и поэтому называется *постоянной*.

Сумма карбонатной и некарбонатной жесткости дает *общую жесткость* воды.

Жесткость выражают количеством $^{\circ}\text{Ж}$ (ммоль-экв) растворимых солей кальция и магния, содержащихся в 1л воды. Практически при этом указывают молярную концентрацию эквивалента раствора солей, умноженную на 1000, т.к. 1 моль-экв. содержит 1000 ммоль-экв.

По жесткости воду разделяют на очень мягкую (0-1,5 $^{\circ}\text{Ж}$), мягкую (1,5-3), средней жесткости (6-10) и очень жесткую (свыше 10)

Карбонатную жесткость определяют титрованием определенного объема воды рабочим раствором соляной кислоты. В качестве индикатора используют метиловый оранжевый. Химизм процесса выражается уравнениями:



Порядок проведения анализа:

1. В коническую колбу отмерить пипеткой (бюреткой) 100,0 мл анализируемой воды, прибавить 1-2 капли раствора метилового оранжевого.
2. Титровать рабочим раствором соляной кислоты до перехода желтой окраски индикатора в бледно-розовую. Повторить титрование 3-4 раза и из сходящихся отсчетов взять среднее. Удобно выполнять титрование со «свидетелем».

Количество израсходованной на титрование кислоты эквивалентно количеству солей, определяющих жесткость титруемой воды. Так как молярная концентрация эквивалента раствора означает число моль-экв растворенного вещества в 1л или число ммоль-экв в 1мл, то произведение молярной концентрации эквивалента раствора соляной кислоты на число мл её, израсходованное на титрование, равно числу ммоль-экв солей, обуславливающих жест-

кость и содержащихся в 100,0 мл воды. Для определения карбонатной жёсткости полученный результат следует увеличить в 10 раз.

Карбонатную жёсткость (временную) можно вычислить по формуле:

$$Ж_{\kappa} = V_{HCl} \cdot C_{\text{экв}HCl} \cdot 10.$$

Пример. На титрование 100,0 мл анализируемой воды в присутствии метилового оранжевого израсходовали 3,40 мл 0,09880 н HCl .

Решение.

$$Ж_{\kappa} = 3,40 \cdot 0,09880 \cdot 10 = 3,36 \text{ ммоль-экв/л}$$

При титровании 100,0 мл воды точно 0,1н раствором кислоты (например, приготовленным из фиксанала) жёсткость воды численно равна числу миллилитров кислоты, израсходованной на титрование.

• Контрольные вопросы и упражнения для самостоятельной работы

1. В каких единицах измеряется жёсткость воды?
2. Какие виды жёсткости вы знаете? Содержанием ионов каких металлов она определяется?
3. Определить временную жёсткость воды, если для ее устранения на 1000мл воды понадобилось прибавить 40 г $NaOH$.

Ответ: 1 °Ж

4. Временная жёсткость воды равняется 5 °Ж. Вычислить, какое количество соли $Ca(HCO_3)_2$ содержится в 5л этой воды.

Ответ: 2,025г

5. Сколько гашеной извести надо прибавить к 1м³ воды, чтобы устранить её временную жёсткость, равную 3,6 °Ж?

Ответ: 133,2г

6. В 1л природной воды содержится 0,30 г $MgSO_4$. Чему равна ее жёсткость?

Ответ: 5 °Ж

7. Жёсткость воды из скважин и колодцев достигает 8 °Ж. Для умягчения такой воды можно использовать золу подсолнечника, в которой содержится около 20% K_2CO_3 . Рассчитать, сколько граммов золы нужно израсходовать, чтобы устранить жёсткость 50л такой воды.

Ответ: 138г

8. Сколько грамм $Ca(HCO_3)_2$ содержится в 1м³ воды, временная жёсткость которой равна 3 °Ж?

Ответ: 243г

9. Жёсткость воды равна 2,2 °Ж. Сколько грамм Na_2CO_3 надо прибавить к 500л такой воды для устранения жёсткости?

Ответ: 58,3г

10. На устранение жёсткости 400л воды из родника пошло 53г Na_2CO_3 . Найти жёсткость этой воды.

Ответ: 2,5 °Ж

3.2.2. Оксидиметрические (редоксиметрические) методы объемного анализа

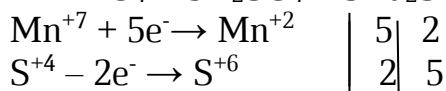
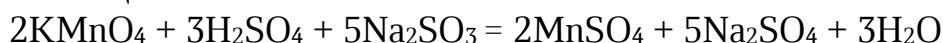
В основе этих методов лежат окислительно-восстановительные реакции. По типу титранта, применяемых для анализа, оксидиметрические методы анализа делятся на:

- а) перманганатометрию (раствор $KMnO_4$ в кислой среде);
- б) хроматометрию (раствор $K_2Cr_2O_7$ в щелочной среде);
- в) йодометрию (раствор KI или I_2 в нейтральной среде) и др.

Метод перманганатометрии

Перманганатометрией называют метод титриметрического анализа, при котором рабочим раствором служит раствор перманганата калия. Перманганат калия проявляет окислительные свойства в кислой, щелочной и нейтральной среде.

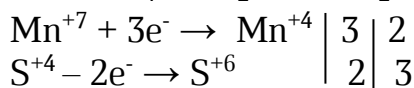
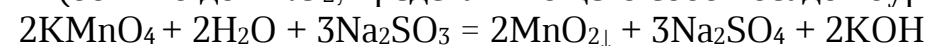
1. В кислой среде Mn^{+7} , входящий в состав $KMnO_4$, восстанавливается до бесцветных катионов Mn^{+2} .



$$M(KMnO_4) = 158 \text{ г/моль}$$

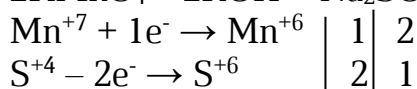
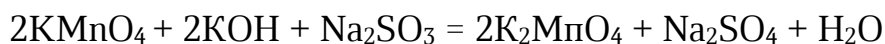
$$M_{\text{экв}}(KMnO_4) = \frac{M}{5} = \frac{158}{5} = 31,61 \text{ г/моль}$$

2. При титровании в нейтральной среде Mn^{+7} восстанавливается до Mn^{+4} (обычно до MnO_2 , представляющего собой осадок бурого цвета):



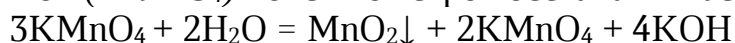
$$M_{\text{экв}}(KMnO_4) = \frac{M}{3} = \frac{158}{3} = 52,67 \text{ г/моль}$$

3. При титровании в щелочной среде Mn^{+7} восстанавливается до $(Mn^{+6}O_4)^{-2}$, который окрашивает раствор в зеленый цвет:



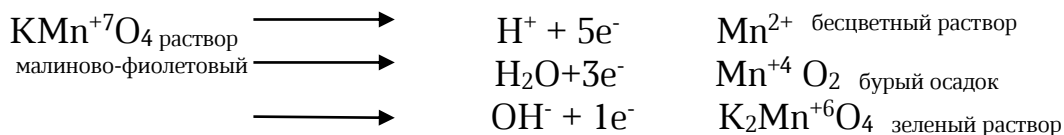
$$M_3(KMnO_4) = \frac{M}{1} = \frac{158}{1} = 158 \text{ г/моль-экв.}$$

Ион $(Mn^{+6}O_4)^{-2}$ очень быстро восстанавливается до MnO_2 :



То есть при окислении в нейтральной и щелочной среде в конечном итоге образуется бурый осадок MnO_2 .

Схематически процесс окисления $KMnO_4$ в кислой, нейтральной и щелочной среде можно изобразить следующим образом:



Особенности метода

1. Перманганатометрия проводится в кислой среде, так как окислительные свойства KMnO_4 в кислой среде гораздо выше, чем в щелочной и нейтральной. Кроме этого, только в кислой среде в результате реакции образуются бесцветные ионы Mn^{2+} . При окислении в щелочной и нейтральной среде выпадает осадок MnO_2 , сильно затрудняющий фиксирование момента окончания реакции.

2. В перманганатометрии не применяются индикаторы, так как в точке эквивалентности 1 избыточная капля приливаемого перманганата вызывает появление розовой окраски. Таким образом, индикатором является сам раствор KMnO_4 .

3. Перманганат калия под действием света буреет, поэтому его хранят в темной посуде.

Лабораторная работа №12

Определение молярной концентрации эквивалента и титра перманганата калия по щавелевой кислоте

Реакция, протекающая при титровании, может быть описана уравнением:



Уравнять реакцию методом электронного баланса, рассчитать молярные массы эквивалентов окислителя и восстановителя.

Порядок проведения анализа:

1. Бюретку заполняют раствором перманганата калия.
2. В коническую колбу отмеряют 20 мл 2 н H_2SO_4 и 10 мл 0,02 н щавелевой кислоты, смесь нагревают до $70\div 80^\circ\text{C}$, не доводя до кипения, так как при кипении разлагается щавелевая кислота.

3. Горячий раствор титруют из бюретки раствором KMnO_4 , при этом первые 1-2 мл приливают медленно, по каплям, добавляя каждую из них после обесцвечивания предыдущей, и сильно перемешивают раствор. По мере накопления в растворе продуктов реакции обесцвечивание перманганата будет происходить быстрее, так как MnSO_4 катализирует реакцию.

4. Титрование считается законченным, когда появится устойчивая розовая окраска, не исчезающая в течение минуты. Чтобы лучше заметить бледно-розовую окраску, рекомендуют ставить колбу на лист белой бумаги.

Если в процессе титрования вместо розовой окраски получилась бурокоричневая, то, очевидно, сделано какое-то упущение (например, прилито недостаточно H_2SO_4), и анализ повторяют.

Титрование проводят 3-4 раза до получения сходящихся результатов (т.е. результаты должны отличаться друг от друга не более чем на 0,1 мл).

Вычисляют средний объем раствора $KMnO_4$ и рассчитывают эквивалентную концентрацию раствора перманганата калия, используя закон эквивалентов для реагирующих растворов:

$$C_{H1} \cdot V_1 = C_{H2} \cdot V_2;$$
$$C_H(KMnO_4) \cdot V_{cp}(KMnO_4) = C_H(H_2C_2O_4) \cdot V(H_2C_2O_4);$$

$$C_H(KMnO_4) = \frac{C_{эв}(H_2C_2O_4) \cdot V(H_2C_2O_4)}{V_{cp}(KMnO_4)}.$$

Зная эквивалентную концентрацию раствора перманганата калия, можно вычислить его титр по формуле:

$$T = \frac{C_{эв} \cdot M_{эв}}{1000} \text{ г/мл}$$

Лабораторная работа №13

Определение количественного содержания железа в соли Мора

Соль Мора – это двойная соль, имеющая состав $(NH_4)_2SO_4 \cdot FeSO_4$ или $(NH_4)_2Fe(SO_4)_2$. Но реагирует с перманганатом калия только $FeSO_4$, поэтому уравнение реакции взаимодействия соли Мора с $KMnO_4$ в кислой среде можно записать следующим образом:



Уравнять реакцию методом электронного баланса, рассчитать молярные массы эквивалентов окислителя и восстановителя.

Порядок проведения анализа:

1. В испытуемый раствор соли Мора добавляют 20 мл H_2SO_4 и титруют раствором $KMnO_4$ (эквивалентная концентрация его уже определена в предыдущей работе) до появления бледно-розовой окраски, не исчезающей в течение 1-2 минут.

Для расчетов используют закон эквивалентов:

$$m(Fe) = V(KMnO_4) \cdot C_H(KMnO_4) \cdot M_{э}(Fe),$$

где $m(Fe)$ - масса железа, г;

$C_H(KMnO_4)$ – молярная концентрация эквивалента $KMnO_4$, моль/л;

$M_{э}(Fe)$ – молярная масса эквивалента железа (!), г/моль;

$V(KMnO_4)$ – объем раствора $KMnO_4$, израсходованного на титрование, л.

•Контрольные вопросы и упражнения для самостоятельной работы

1. В чем сущность перманганатометрии? Почему не нужен индикатор для перманганатометрических определений?
2. Какие реакции называются окислительно-восстановительными, чем они отличаются от других химических реакций?

3. В чем сущность процессов окисления и восстановления?
4. Какие элементы периодической системы Д.И. Менделеева обладают наиболее сильными окислительными и восстановительными свойствами?
5. Назвать наиболее распространенные окислители и восстановители.
6. Какие из приведенных ниже реакций являются окислительно-восстановительными:
 - а) $2\text{AgBr} = 2\text{Ag} + \text{Br}_2$;
 - б) $\text{Cu}(\text{OH})_2 = \text{CuO} + \text{H}_2\text{O}$
 - в) $\text{Na}_2\text{CO}_3 + \text{SiO}_2 = \text{Na}_2\text{SiO}_3 + \text{CO}_2$;
 - г) $\text{Fe}_2\text{O}_3 + \text{CO} = 2\text{FeO} + \text{CO}_2$;
 - д) $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7 + 2\text{KOH} = 2\text{K}_2\text{CrO}_4 + \text{H}_2\text{O}$;
 - е) $\text{MnO}_2 + 4\text{HCl} = \text{MnCl}_2 + \text{Cl}_2 + 2\text{H}_2\text{O}$?
7. Как определить M_z окислителя и восстановителя?
8. Рассчитать M_z окислителей и восстановителей в следующих реакциях. Расставить коэффициенты, используя метод электронного баланса:

$$\text{KI} + \text{H}_2\text{O}_2 + \text{HCl} \rightarrow \text{I}_2 + \text{KCl} + \text{H}_2\text{O};$$

$$\text{Na}_2\text{SO}_3 + \text{J}_2 + \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{Na}_2\text{SO}_4 + \text{HI};$$

$$\text{FeSO}_4 + \text{HNO}_3 + \text{H}_2\text{SO}_4 \rightarrow \text{NO} + \text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3 + \text{H}_2\text{O};$$

$$\text{CrCl}_3 + \text{H}_2\text{O}_2 + \text{NaOH} \rightarrow \text{Na}_2\text{CrO}_4 + \text{NaCl} + \text{H}_2\text{O};$$

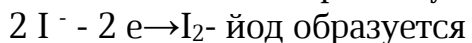
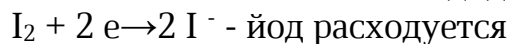
$$\text{K}_2\text{CrO}_4 + \text{HCl} \rightarrow \text{Cl}_2 + \text{CrCl}_3 + \text{KCl} + \text{H}_2\text{O};$$

$$\text{KMnO}_4 + \text{Cr}_2(\text{SO}_4)_3 + \text{KOH} \rightarrow \text{K}_2\text{SO}_4 + \text{MnO}_2 + \text{H}_2\text{O} + \text{K}_2\text{CrO}_4.$$
9. Какое действие оказывает свет на раствор перманганата калия при его хранении?
10. Почему титрование раствора щавелевой кислоты раствором перманганата калия в кислой среде необходимо вести при температуре $70 \div 80^\circ\text{C}$?
11. Почему раствор, содержащий щавелевую и серную кислоты, нельзя доводить до кипения?
12. Сколько граммов перманганата калия нужно взять для приготовления 1 л его раствора, если $T = 0,008348$ г/мл? Среда кислая.
 Ответ: 8,35 г
13. Навеску KMnO_4 в 1,875 г растворили и довели объем раствора водой до 500 мл. Вычислить C_n раствора для реакции: а) в кислой среде; б) в щелочной среде.
 Ответ: а) 0,1187 н; б) 0,02373 н
14. На окисление 25 мл 0,02 н раствора соли Мора требуется 40 мл раствора KMnO_4 . Определите C_n и титр раствора KMnO_4 . Среда кислая.
 Ответ: 0,0125 н; 0,0003951 г/мл
15. Сколько перманганата калия потребуется на окисление 0,3 моль-экв. щавелевой кислоты в кислой среде?
 Ответ: 9,483 г
16. Сколько граммов KMnO_4 необходимо для приготовления 5 л раствора, титр которого равен 0,00316 г/мл, в кислой среде?
 Ответ: 15,8 г
17. Какой объем 0,02 н раствора KMnO_4 требуется для окисления 0,1 моль-экв. соли Мора?

Ответ: 5 л

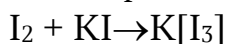
Метод йодометрии

Йодометрия - метод объемного анализа, основанный на окислительно-восстановительных реакциях, которые связаны с восстановлением I_2 до иодид-ионов I^- - или окислением иодид-ионов I^- - до свободного I_2 :



Используются методы, основанные на титровании легкоокисляющихся веществ стандартным раствором йода. Эти прямые (или йодиметрические) методы находят ограниченное применение, так как йод относительно слабый окислитель. Косвенные (или йодометрические) методы основаны на титровании йода, выделившегося при взаимодействии окислителя с избытком иодид-ионов (KI). В этих методах титрование йода ведут обычно тиосульфатом натрия ($Na_2S_2O_3$).

Рабочими растворами в методе йодометрии являются раствор йода (окислитель) и раствор тиосульфата натрия (восстановитель). Обычно используют 0,1 или 0,05 моль/л рабочий раствор I_2 . Однако, йод малорастворим в воде (насыщенный раствор содержит ~ 0,03% по массе йода), поэтому для приготовления рабочего раствора йода пользуются его хорошей растворимостью в концентрированных растворах KI (не ниже 10% по массе), сопровождающейся образованием комплексного соединения $K[I_3]$:

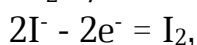


Широко используемым индикатором как в прямых, так и в косвенных методах титрования является раствор крахмала. Так, конечную точку титрования раствором йода фиксируют по появлению синей окраски комплекса йода с крахмалом, а исчезновение синей окраски свидетельствует о достижении конечной точки титрования в косвенных йодометрических методах. Заметную синюю окраску с крахмалом дают даже незначительные количества йода (до $2 \cdot 10^{-7}$ моль/дм³).

Крахмал, добавленный к раствору с высокой концентрацией йода, разрушается с образованием продуктов, являющихся не полностью обратимыми индикаторами, что приводит к искажению результатов анализа. Поэтому следует оттитровать почти весь йод, на что укажет светло-желтая окраска раствора, а после этого добавлять индикатор.

Пример 1. К навеске 0,1275 г дихромата калия $K_2Cr_2O_7$ прибавлен избыток иодида калия; выделившийся йод оттитрован 22,85 мл раствора тиосульфата натрия $Na_2S_2O_3 \cdot 5H_2O$. Найти нормальность тиосульфата и его титр по йоду.

Решение:

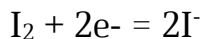
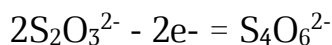
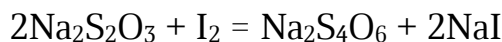


$$M_Э(K_2Cr_2O_7) = M / 6 = 49,03 \text{ г/моль}, M_Э(I_2) = M / 2 = 126,9 \text{ г/моль}.$$

Определим количество эквивалентов дихромата калия в навеске 0,1275 г: $n_Э = m/M_Э = 0,1275/49,03 = 0,0026$ моль

Столько же моль-эквивалентов тиосульфата натрия $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ про-реагировало с дихроматом калия.

Нормальность тиосульфата натрия равна: $C_n = n_3/V(\text{л}) = 0,0026/0,02285 = 0,1138 \text{ н}$



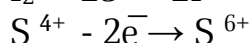
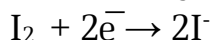
Титр тиосульфата натрия равен:

$$T(\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3) = (C_n(\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3) * M_3(\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3)) / 1000$$

$$T(\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3) = (0,1138 * 79) / 1000 = 0,00899 \text{ (г/мл)}.$$

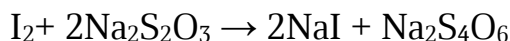
Пример 2. Навеска 2,4400 г. технического сульфита натрия (Na_2SO_3) растворена в мерной колбе емкостью 250,00 мл. К 25,00 мл этого раствора прибавлено 50,00 мл раствора йода с молярной концентрацией эквивалента 0,1010 моль/л, избыток которого оттитровали 30,00 мл раствора тиосульфата натрия ($\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$) с молярной концентрацией эквивалента 0,1000 моль/л. Найти процентное содержание Na_2SO_3 в образце.

Решение: Титрование выполнено методом обратного титрования:



$$M_3(\text{I}_2) = M/2 = 253,8 / 2 = 126,9 \text{ г/моль}$$

$$M_3(\text{Na}_2\text{SO}_3) = M/2 = 126/2 = 63,0 \text{ г/моль}$$



Для определения C_n используем формулу расчета нормальной концентрации для обратного титрования:

$$C_n(\text{Na}_2\text{SO}_3) * V(\text{Na}_2\text{SO}_3) = C_n(\text{I}_2) * V(\text{I}_2) - C_n(\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3) * V(\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3)$$

$$C_n(\text{Na}_2\text{SO}_3) = (0,1010 * 0,05 - 0,1000 * 0,03) / 0,025 = 0,082 \text{ н}$$

Находим массу сульфита натрия в 250 мл раствора, используя значение нормальной концентрации: $m(\text{Na}_2\text{SO}_3) = C_n * M_3 * V(\text{л}) = 0,082 * 63 * 0,25 = 1,2915 \text{ г}$

Рассчитаем процентное содержание сульфита натрия в образце:

$$C(\text{Na}_2\text{SO}_3)\% = m(\text{Na}_2\text{SO}_3) * 100 / m(\text{навески}) = 1,2915 * 100 / 2,4400 = 52,93 \%$$

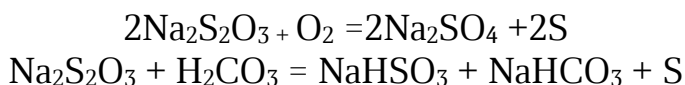
Приготовление рабочего титрованного раствора тиосульфата натрия. Получить титрованный раствор $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ растворением точной навески невозможно, так как кристаллы его выветриваются на воздухе. Поэтому сначала готовят раствор с приблизительной нормальностью, а затем устанавливают его нормальность по какому-нибудь окислителю.

Приготовление 100 мл приблизительно 0,05 н. раствора тиосульфата натрия. Молярная масса эквивалента $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ определяется по его реакции с йодом, в которой каждая молекула тиосульфата теряет один электрон. Следовательно, молярная масса эквивалента $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ равна его

молярной массе, т.е. 248,21г. Для приготовления 0,1 л приблизительно 0,05 н. раствора требуется $m = C_n \cdot M_3 \cdot V = 248,21 \cdot 0,05 \cdot 0,1 = 1,241$ г тиосульфата натрия.

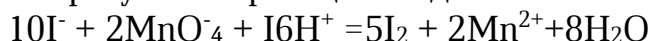
На весах взять навеску тиосульфата натрия около 1,2- 1,3 г и перенести ее в мерную колбу емкостью 100 мл.

В водных растворах тиосульфат разлагается под действием кислорода воздуха и углекислоты:



Особенно интенсивно идет разложение его на солнечном свете и в присутствии микроорганизмов. Поэтому растворите навеску в свежeproкипяченной и охлажденной дистиллированной воде. Для большей устойчивости титра добавьте к раствору 0,1г карбоната натрия Na_2CO_3 . Колбу с раствором закройте пробкой и оберните черной бумагой для защиты от света. Чтобы титр тиосульфата натрия стабилизировался, оставьте раствор до следующего занятия.

Установление нормальности раствора тиосульфата натрия по перманганату калия. В коническую колбу взять сначала 10-15 мл 10%-го раствора иодида калия, затем 10-15мл 20%-ной серной кислоты и, наконец, точно (с помощью пипетки или бюретки) 10,00 мл стандартизированного раствора перманганата калия. В результате реакции выделяется свободный йод:



Накрыть колбу стеклом и защитив от прямых солнечных лучей, оставить ее на 5мин для завершения реакции.

После этого разбавить смесь 100 мл воды и медленно при перемешивании прилить из бюретки раствор тиосульфата натрия до перехода темно-бурой окраски жидкости в соломенно-желтую. Добившись этого, прибавить 3 мл крахмала и продолжать титровать раствором тиосульфата. Наконец, когда окраска жидкости станет чисто синей, осторожно прибавить тиосульфат натрия, взбалтывая содержимое колбы после каждой прибавленной капли. Окраска крахмала должна исчезнуть от одной избыточной капли тиосульфата. Повторив титрование 2-3 раза, взять среднее из сходящихся результатов.

Приступая к вычислению, учтите, что число 1 моль-эквивалентов KMnO_4 выделяет при реакции 1 моль-эквивалент I_2 и на титрование последнего расходуется также 1 моль-эквивалент $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$. Таким образом, количества KMnO_4 и $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ оказываются эквивалентными, хотя эти вещества непосредственно не реагируют друг с другом. Это позволяет сделать вычисление по уравнению $C_{n1}V_1 = C_{n2}V_2$.

Допустим, что на 10,00 мл 0,5181 н. раствора перманганата калия после выделения эквивалентного количества йода пошло в среднем 10,66 мл раствора тиосульфата натрия. Тогда

$$C_n(\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3) = (10,00 \cdot 0,05181) / 10,66 = 0,04841\text{н}$$

Приготовление рабочего титрованного раствора йода. Для йодометрического определения восстановителей необходим рабочий титрованный раствор йода. Нормальность его устанавливают по тиосульфату натрия.

Приготовление 100 мл приблизительно 0,05 н раствора йода. Взаимодействуя с $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$, каждая молекула I_2 присоединяет два электрона. По-

этому молярная масса эквивалента йода составляет $\frac{1}{2}$ молярной массы, т.е. $M_{\text{э}} = 253,82 : 2 = 126,91 \text{ г}$. Для приготовления 0,1 л 0,05 н. раствора нужно взять $m(I_2) = M_{\text{э}} \cdot C_{\text{н}} \cdot V = 126,91 \cdot 0,05 \cdot 0,1 = 0,6346 \text{ г}$ йода.

Отвесить на весах 0,65 г йода, перенести навеску в мерную колбу емкостью 100 мл, прилить в мерную колбу 10 мл 25%-го раствора иодида калия (в котором йод растворяется лучше, чем в воде) и довести объем жидкости водой до метки. Тщательно перемешать раствор.

Установление нормальности раствора йода по тиосульфату натрия. Чистую бюретку ополоснуть рабочим раствором тиосульфата и подготовить ее к титрованию. Пипетку промыть раствором йода. Отмерить в коническую колбу 10,00 мл раствора йода и титровать его рабочим раствором тиосульфата натрия. Когда бурая окраска жидкости сменится соломенно-желтой, прибавить 2 мл крахмала и продолжать титрование. Появившееся синее окрашивание должно исчезнуть от одной избыточной капли тиосульфата. Повторить титрование несколько раз, взять среднее из сходящихся результатов титрования и вычислить, как обычно, нормальность раствора йода.

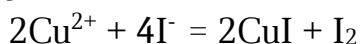
Например, если на титрование 10,00 мл раствора йода пошло в среднем 9,70 мл 0,04841 н. раствора тиосульфата натрия, то нормальность:

$$C_{\text{н}}(I_2) = C_{\text{н}}(Na_2S_2O_3) \cdot V(Na_2S_2O_3) / V(I_2) = (9,70 \cdot 0,04841) / 10,00 = 0,04696 \text{ н}$$

Лабораторная работа №14 **Определение содержания меди в растворе**

Йодометрически определяют Cu^{2+} в медьсодержащих сельскохозяйственных ядах, а также при анализе сплавов и руд в металлургической промышленности. По точности йодометрическое определение меди не уступает электрохимическому.

Оно основано на взаимодействии катионов Cu^{2+} с анионами I^- по уравнению



или в частном случае:



При этом ионы Cu^{2+} восстанавливаются до Cu^+ с выделением эквивалентного количества свободного йода. Последний и титруют раствором тиосульфата натрия.

Реакция протекает количественно слева направо из-за образования малорастворимого иодида меди (I) CuI . Такому течению реакции способствует то, что берут большой избыток иодида калия. Кроме того, для предотвращения гидролиза соли Cu^{2+} анализируемый раствор обязательно подкисляют.

Порядок проведения анализа:

В мерную колбу емкостью 100 мл взять для анализа немного раствора сульфата меди. Подкислить раствор прилив 3 мл 2 н. серной кислоты, довести объем его водой до метки и хорошо перемешать.

В коническую колбу для титрования отмерьте цилиндром 10,0 мл 20%-го раствора иодида калия. Перенести туда же пипеткой 10,0 мл анализируемого раствора соли меди. Накрыть колбу часовым стеклом и поставить в темное место приблизительно на 10 мин для завершения реакции.

Побуревшую от выделившегося йода жидкость титровать из бюретки тиосульфатом натрия до соломенно-желтой окраски. После этого прибавить 3 мл крахмала и продолжать титровать до обесцвечивания синего раствора от одной избыточной капли тиосульфата.

Повторить титрование, как обычно, несколько раз, взяв среднее из сходящихся результатов титрования, вычислить нормальность раствора сульфата меди и массу меди в 100 мл анализируемого раствора. Учтите, что молярная масса эквивалента $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ равна молярной массе, т.е. 249,7 г, а молярная масса эквивалента меди равна ее молярной массе (63,54 г).

Если для определения брали навеску медного купороса $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$, то можно вычислить также содержание меди в процентах и рассчитать относительную ошибку.

Контрольные вопросы и упражнения для самостоятельной работы

1. На чем основано йодометрическое определение восстановителей, окислителей и кислот?
2. Чему равна молярная масса эквивалента тиосульфата натрия в реакции взаимодействия его с йодом?
3. Перечислить условия, соблюдение которых обязательно при йодометрическом титровании.
4. К 25,00 мл раствора H_2S прибавили 50,00 мл 0,01960 н раствора йода. На последующее титрование избытка I_2 , не вошедшего в реакцию, пошло 11,00 мл 0,02040 н раствора $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$. Сколько граммов H_2S содержится в 1 л анализируемого раствора?

Ответ: 0,5138 г

5. Вычислить массу (г) $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ в 500 мл 0,01 н раствора.

Ответ: 0,395 г

6. На титрование йода, образовавшегося при взаимодействии иодида калия в кислой среде с 20 мл 0,0215 н раствора $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$, расходуется 16,6 мл раствора $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$. Вычислить молярную концентрацию эквивалента раствора тиосульфата натрия.

Ответ: 0,0259 н

7. На титрование 10 мл раствора йода затрачивается 12,9 мл 0,0226 н раствора $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$. Вычислить молярную концентрацию раствора йода.

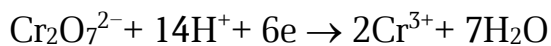
Ответ: 0,0292 н

8. Сущность метода йодометрического определения.

Хроматометрия

Хроматометрия – метод окислительно-восстановительного титрования, основанный на реакциях окисления восстановителей дихроматом калия $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$, или (реже) хроматом калия K_2CrO_4 . По основному реактиву этот метод иногда называют дихроматометрией.

Обычно титрование проводят в кислой среде, дихромат при этом восстанавливается по уравнению:



Из уравнения следует, что

$$M_3(\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7) = \frac{M(\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7)}{6} = \frac{294,2}{6} = 49,03 \text{ г/моль}$$

Для фиксирования конечной точки титрования в методе дихроматометрии применяют различные способы.

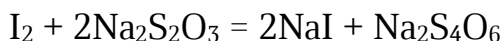
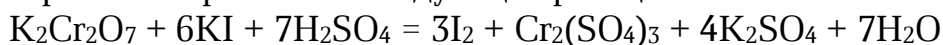
1) Безиндикаторный метод основан на наблюдении за окраской титруемого раствора, вызываемой избытком реагента. При этом зеленый цвет, присущий ионам Cr^{3+} , переходит в желто-зеленый. Иногда изменение окраски раствора вызывается окислением окрашенного определяемого вещества, меняющего окраску при действии бихромата (например, синее индиго меняет окраску на желто-коричневую).

2) Индикаторный метод основан на применении внутренних ред-окс-индикаторов (дифениламин, дифениламинсульфокислота, фенилантраниловая кислота), хемилюминесцентных индикаторов, а также внешних индикаторов (лейкометиленовый голубой).

3) Инструментальные методы (потенциометрический, кондуктометрический, высокочастотный, амперометрический и др.).

Пример. К 0,4900 г $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ в кислой среде добавили KI. Выделившийся йод оттитровали тиосульфатом натрия; на титрование израсходовано 10,00 мл $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$. Вычислить молярную концентрацию эквивалента тиосульфата натрия.

Решение. В данном случае используется заместительное титрование. При титровании протекают следующие реакции:



Для расчета используют формулу $n_3(\text{A}) = n_3(\text{T})$, из которой определяют значение моль-эквивалент тиосульфата натрия:

$$n_3(\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7) = n_3(\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3) = m(\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7)/M_3(\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7) = 0,4900/49 = 0,01 \text{ моль}$$

$$C_n = n_3(\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3)/V(\text{аликвоты}) = 0,01/0,01 = 1 \text{ н}$$

Приготовление рабочего раствора дихромата калия. Рабочий раствор готовят растворением точной навески химически чистого дихромата калия в мерной колбе. Дихромат калия должен быть предварительно перекристаллизован из водного раствора и высушен при 150°C .

Приготовление 100 мл приблизительно 0,1 н. стандартного раствора дихромата калия. Выше было отмечено, что при взаимодействии с восстановителями в кислой среде дихромат-ион $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$ приобретает шесть электронов. Следовательно, для приготовления 0,1 н. раствора потребуется $m(\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7) = M_3 \cdot C_n \cdot V = 49,03 \cdot 0,1 \cdot 0,1 = 0,4903$ г дихромата калия.

Возьмите в маленькую пробирку около 0,5 г свежеперекристаллизованного дихромата калия и взвесьте на аналитических весах. С помощью воронки перенести содержимое пробирки в мерную колбу емкостью 100 мл. Снова взвесить пробирку и по разности найти массу навески.

Растворить навеску дихромата калия в дистиллированной воде, убрать воронку и, пользуясь пипеткой, довести объем раствора в колбе до метки. Вычислить титр и нормальность рабочего раствора дихромата калия.

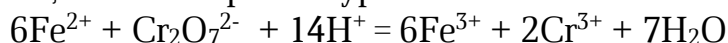
Допустим, что навеска дихромата калия составила 0,4916 г. Тогда титр раствора

$$T = m/V = 0,4916/100 = 0,004916 \text{ г/мл, а нормальность}$$

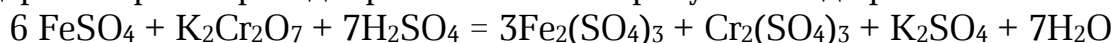
$$C_n = (T \cdot 1000) / M_{\Sigma} = (0,004916 \cdot 1000) / 49,03 = 0,1003 \text{н.}$$

Лабораторная работа №15 **Определение содержания железа (II) в растворе**

Сущность реакции, используемой для хроматометрического определения Fe^{2+} , можно выразить уравнением:

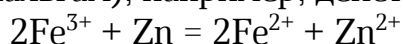


Определение состоит в прямом титровании анализируемого раствора стандартным раствором дихромата калия в присутствии дифениламина



К исследуемому раствору, прибавляют, кроме того, серную кислоту для поддержания высокой кислотности среды и фосфорную кислоту для связывания накапливающихся ионов Fe^{3+} , которые могут преждевременно переводить дифениламин в окисленную (окрашенную) форму.

Хроматометрически железо определяют, главным образом, в рудах, сплавах, шлаках и других материалах. Однако при растворении их железо частично переходит в ионы Fe^{3+} . Поэтому перед определением приходится восстанавливать Fe^{3+} до Fe^{2+} . Достигается это обычно действием металлов (или их амальгам), например, действием металлического цинка:



Избыток цинка удаляют из раствора фильтрованием (например, через вату).

Подготовка к анализу руды или сплава занимает очень много времени. Поэтому познакомимся только с хроматометрическим определением Fe^{2+} в готовом растворе соли железа (II).

Порядок проведения анализа:

В мерную колбу емкостью 100 мл взять для анализа немного раствора, в котором все железо предварительно восстановлено до железа (II). Довести объем раствора водой до метки и хорошо перемешать.

Ополоснуть полученным раствором пипетку, перенесите 10,00 мл его в коническую колбу, прибавить 1-2 капли (не больше!) раствора дифениламина, 3 мл ортофосфорной кислоты и 5 мл разбавленной (1 : 4) серной кислоты.

Титровать полученную смесь из бюретки стандартным раствором дихромата калия до появления устойчивой (не исчезающей при встряхивании) сине-фиолетовой окраски раствора.

Повторить титрование несколько раз и взять среднее значение из сходящихся результатов анализа. Вычислить массу железа в анализируемом растворе.

Допустим, что титрование 10,00 мл раствора соли железа (II) расходовалось в среднем 8,25 мл 0,1003 н. раствора дихромата калия. Тогда нормальность раствора соли Fe^{2+} в 0,1 л анализируемого раствора составит:

$$m = C_N \cdot M_{\text{Э}} V_{\text{л}} = 0,08275 \cdot 55,85 \cdot 0,1 = 0,4624 \text{ г.}$$

В сельскохозяйственном анализе хроматометрически определяют содержание Fe^{2+} в его солях, используемых как ядохимикаты.

Контрольные вопросы и упражнения для самостоятельной работы

1. На чем основано дихроматометрическое титрование восстановителей?
2. Чему равна молярная масса эквивалента дихромата калия при взаимодействии его с железом (II)?
3. В чем преимущества дихромата калия перед перманганатом калия?
4. Что такое редокс-индикторы?
5. Как производят хроматометрическое определение железа (II)? Что при этом служит индиктором? Зачем к раствору прибавляют ортофосфорную кислоту?
6. Рассчитать массу (г) $K_2Cr_2O_7$ в 250 мл 0,05н раствора.
7. Какой объем 0,1 моль/л раствора можно приготовить из 1,0 г дихромата калия?
8. Найти массу (г) дихромата калия, необходимую для приготовления 500 мл 0,0250 н раствора.
9. В 1000мл раствора содержится 3,0108г $K_2Cr_2O_7$. Найти нормальность раствора.

3.2.3. Осадительное титрование

Методы осаждения обусловлены реакциями образования малорастворимых веществ, выпадающих в осадок. Конечный момент реакции определяется большей частью посредством индикаторов, которые в эквивалентной точке вступают в соединение с рабочим раствором с образованием какого-либо характерного признака. Методы могут быть прямыми и косвенными, т.к. осадитель может быть прибавляем до тех пор, пока не прекратится образование осадка, или же может быть прибавлен избыток его, и количество избытка осадителя определено затем титрованием. В качестве рабочего раствора применяется чаще всего нитрат серебра, по которому и называют метод аргентометрическим. На основе аргентометрии производят определение ионов галогенов в их солях.

1. *Прямое титрование (метод Мора) – аргентометрия.* В данном методе галогены осаждают в виде $Ag\Gamma$. Точку эквивалентности устанавливают с помощью индикатора, которым служит раствор хромата калия (K_2CrO_4). В момент завершения реакции индикатор образует с ионами серебра кирпично-красный осадок состава Ag_2CrO_4 .

Уравнение реакции, протекающей при титровании:

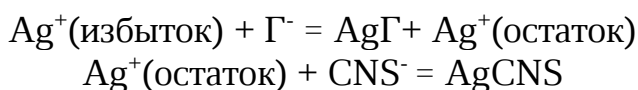


Уравнение реакции, происходящей в точке эквивалентности:
 $2\text{Ag}^+ (\text{избыток}) + \text{K}_2\text{CrO}_4 = \text{Ag}_2\text{CrO}_4 + 2\text{K}^+$

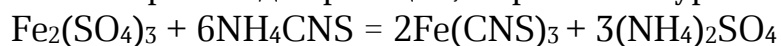
Метод Мора применим в нейтральной или слабощелочной среде (pH = 7-10), т.к. в кислой и щелочной среде происходит разрушение Ag_2CrO_4 с образованием H_2CrO_4 и Ag_2O . Препятствует использованию метода присутствие в растворе других катионов, таких как Ba^{2+} , Pb^{2+} и др.

2. *Обратное титрование (метод Фольгарда) – роданидометрия.* В данном методе к исследуемому раствору приливают *избыток* нитрата серебра, а затем остаток его оттитровывают роданидом аммония в присутствии индикатора *железо-аммонийных квасцов* $\text{NH}_4\text{Fe}(\text{SO}_4)_2$, которые в эквивалентной точке дают *красное окрашивание*, вызываемое появлением $\text{Fe}(\text{CNS})_3$.

При определении галогенов по данному методу имеют место следующие реакции:



В точке эквивалентности происходит реакция, выражаемая уравнением:



Растворы, применяемые в осадительном титровании

В качестве рабочих растворов применяют 0,1 – 0,05н растворы нитрата серебра и роданида аммония, молярные массы эквивалентов которых равны их молярным массам. Растворы AgNO_3 и NH_4CNS готовят с приближенной концентрацией. Точная концентрация (титр) нитрата серебра устанавливается по химически чистому хлориду натрия. AgNO_3 , в свою очередь, служит исходным раствором и для определения титра роданида аммония.

Индикатор K_2CrO_4 готовится в виде 10% - го раствора и применяется в работе в количестве 1-2 капель.

Индикатор $\text{NH}_4\text{Fe}(\text{SO}_4)_2$ готовят в виде насыщенного водного раствора подкислением азотной кислотой. При каждом титровании его берут 2-3 мл.

Пример 1. Навеску поваренной соли массой 0,0600 г растворили в воде и оттитровали полученный раствор 0,1н раствором AgNO_3 . На титрование было затрачено 10мл. Рассчитать массовую долю NaCl в соли.

Решение. По закону эквивалентов рассчитаем n_3 нитрата серебра:

$$n_3(\text{AgNO}_3) = c_n(\text{AgNO}_3) V(\text{AgNO}_3) = 0,1 * 0,01 = 0,001 \text{ моль}$$

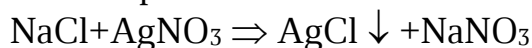
$$n_3(\text{AgNO}_3) = n_3(\text{NaCl}) = 0,001 \text{ моль}$$

$$m(\text{NaCl}) = n_3(\text{NaCl}) * M_3(\text{NaCl}) = 0,001 * 58,5 = 0,0585 \text{ г}$$

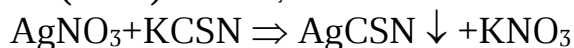
$$C(\text{NaCl})\% = m(\text{NaCl}) / m(\text{навески}) = 0,0585 * 100 / 0,0600 = 97,5\%$$

Пример 2. Навеску образца NaCl массой 0,5898 г перенесли в мерную колбу вместимостью 100,00 мл, растворили в небольшом количестве воды и довели водой до метки. Раствор тщательно перемешали. К 25,00 мл приготовленного раствора NaCl прилили 40,00 мл 0,09850 н раствора AgNO_3 . После прибавления индикатора избыток AgNO_3 оттитровывали раствором KSCN . Израсходовано 15,17 мл 0,09770 н. раствора KSCN . Определить массовую долю в (%) NaCl в образце.

Решение. Метод роданометрии. Титрование выполнено методом обратного титрования:



$$M_3(\text{NaCl}) = M = 58,5 \text{ г/моль}$$



Для расчета массы хлорида натрия используем формулу для нахождения концентрации в обратном титровании:

$$C_{\text{H}}(\text{NaCl}) * V(\text{NaCl}) = C_{\text{H}}(\text{AgNO}_3) * V(\text{AgNO}_3) - C_{\text{H}}(\text{KSCN}) * V(\text{KSCN})$$

$$C_{\text{H}}(\text{NaCl}) = C_{\text{H}}(\text{AgNO}_3) * V(\text{AgNO}_3) - C_{\text{H}}(\text{KSCN}) * V(\text{KSCN}) / V(\text{NaCl}) =$$

$$(40,00 * 0,09850 - 15,17 * 0,09770) / 25 = 0,09832_{\text{H}}$$

$$m(\text{NaCl}) = C_{\text{H}}(\text{NaCl}) * M_3(\text{NaCl}) * V(\text{NaCl}) = 0,09832 * 58,5 * 0,1 = 0,5751 \text{ г}$$

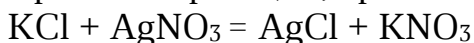
$$C(\text{NaCl})\% = m(\text{NaCl}) / m(\text{навески}) = 0,5754 * 100 / 0,5898 = 97,6\%$$

Лабораторная работа №16 **Определение эквивалентной** **концентрации и титра хлорида калия в исследуемом растворе**

Рабочим раствором является 0,1н раствор нитрата серебра.

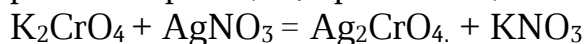
Титрование проводят в присутствии индикатора – хромата калия K_2CrO_4 , путем приливания рабочего раствора AgNO_3 к исследуемому раствору хлорида калия KCl .

Уравнение реакции, протекающей при титровании:



В точке эквивалентности избыточная капля титранта AgNO_3 вступает в реакцию с индикатором K_2CrO_4 с образованием кирпично-красного осадка хромата серебра Ag_2CrO_4 .

Уравнение реакции, протекающей в точке эквивалентности:



Порядок проведения анализа:

1. Бюретку заполнить рабочим раствором AgNO_3 , концентрация которого 0,1н.

2. В колбу отмерить аликвоту 10 мл раствора хлористого калия неизвестной концентрации и добавить к нему 1-2 капли индикатора хромата калия K_2CrO_4 .

3. Титровать исследуемый раствор KCl рабочим раствором AgNO_3 до точки эквивалентности (появление кирпично-красного осадка Ag_2CrO_4). Титрование провести в 3-4 повторностях до получения 3х сходящихся результатов.

4. Вычислить средний объем AgNO_3 , затраченный на титрование.

5. Используя закон эквивалентов для реагирующих растворов, вычислить эквивалентную концентрацию KCl в исследуемом растворе.

6. Вычислить титр KCl .

7. Рассчитать, сколько граммов хлорида калия содержится в 250 мл такого раствора. 1 мл 0,1н раствора нитрата серебра соответствует 0,00745 г KCl . Следует иметь в виду, что данным методом можно анализировать

калийные концентрированные соли, которые не содержат как примеси хлориды других металлов, например, $NaCl$.

•Контрольные вопросы и упражнения для самостоятельной работы

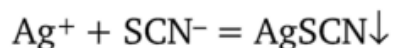
1. Какие вещества можно анализировать методом аргентометрии?
2. В каких случаях содержание хлоридов нельзя определять методом аргентометрии?
3. Сколько граммов $AgNO_3$ необходимо для приготовления 5л 0,5н раствора?
Ответ: 424,7г
4. Определить нормальность раствора хлорида натрия, в 200мл которого содержится 1,4615г $NaCl$.
Ответ: 0,1250н
5. Вычислить нормальность раствора $AgNO_3$, титр которого 0,008500 г/мл.
Ответ: 0,0500н
6. Определить нормальность раствора $AgNO_3$, если известно, что на титрование 20мл раствора, в 250 мл которого содержится 2,3804г KCl , израсходовано 18,25мл раствора $AgNO_3$.
Ответ: 0,14006н
7. Какое количество воды следует прибавить к 500мл 0,1250н раствора $AgNO_3$, чтобы получить 0,1н раствор?
Ответ: 125мл
8. Раствор $AgNO_3$ содержит в 200мл 2г соли. Что нужно сделать с этим раствором, чтобы получить 0,1н раствор?
Ответ: прибавить 1,3978г $AgNO_3$
9. Вычислите нормальность раствора $AgNO_3$, если известно, что титр этого раствора равен 0,002922 г/мл.
Ответ: 0,01718н
10. На чем основано применение хромата калия?
11. В чем заключается сущность метода Мора? Каковы условия его проведения?
12. В чем сущность метода Фольгарда?

Тиоцианатометрическое титрование

Тиоцианатометрия, или тиоцианатометрическое титрование (роданометрия, или роданометрическое титрование), — это метод титриметрического анализа, основанный на применении стандартного раствора тиоцианата аммония NH_4SCN (или тиоцианата калия $KSCN$) в качестве реагента, взаимодействующего с определяемым веществом (обычно с катионами серебра Ag^+).

Метод используется для определения серебра в содержащих его соединениях с применением индикатора Фольгарда — железоаммонийных квасцов $NH_4Fe(SO_4)_2 \cdot 12H_2O$ в азотнокислой среде для подавления гидролиза солей железа(III), поскольку окрашенные продукты гидролиза затрудняют определение окраски титруемого раствора в КТТ.

В основе метода лежит реакция



При титровании анализируемого раствора, содержащего определяемые катионы серебра, раствором тиоцианата аммония или калия титруемый раствор окрашивается вблизи ТЭ в красный цвет вследствие образования тиоцианатных комплексов железа(III), обладающих интенсивной красной окраской

Приготовление рабочего титрованного раствора роданида аммония. Точный раствор роданида аммония NH_4SCN или роданида калия KSCN нельзя приготовить растворением навески, так как эти соли очень гигроскопичны. Поэтому готовят раствор роданида с приблизительной нормальностью и устанавливают его точную нормальную концентрацию по стандартизованному раствору нитрата серебра. Индикатором служит насыщенный раствор железо-аммонийных квасцов $\text{NH}_4\text{Fe}(\text{SO}_4)_2 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$. Чтобы предупредить гидролиз соли Fe^{3+} , к самому индикатору и к анализируемому раствору прибавляют перед титрованием 6 н азотную кислоту.

Приготовление 100 мл приблизительно 0,05 н раствора роданида аммония. Молярная масса эквивалента NH_4SCN равна его молярной массе, т.е. 76,12 г. Поэтому 0,1 л 0,05 н. раствора должен содержать $m = M_{\text{Э}} \cdot C_{\text{н}} \cdot V = 76,12 \cdot 0,05 \cdot 0,1 = 0,3806$ г роданида аммония.

Взять на аналитических весах навеску роданида аммония около 0,3-0,4 г, перенести в колбу емкостью 100 мл, растворить, довести объем раствора водой до метки и перемешать.

Установление нормальности раствора роданида аммония. Подготовить бюретку для титрования раствором роданида. Ополоснуть пипетку рабочим раствором нитрата серебра и отмерить 10,00 мл его в коническую колбу. Добавить 1 мл раствора железо-аммонийных квасцов (индикатор) и 3 мл 6 н азотной кислоты. Медленно, при непрерывном взбалтывании, приливать из бюретки раствор роданида. Титрование прекратить после появления коричнево-розовой окраски $[\text{Fe}(\text{SCN})]^{2+}$, не исчезающей при энергичном встряхивании.

Повторить титрование 2-3 раза, из сходящихся результатов рассчитать среднее значение объема и вычислите нормальность раствора роданида аммония.

Допустим, что на титрование 10,00 мл 0,02043 н. раствора нитрата серебра пошло в среднем 4,10 мл раствора роданида аммония. Тогда:

$$C_{\text{н}}(\text{NH}_4\text{SCN}) \cdot V(\text{NH}_4\text{SCN}) = C_{\text{н}}(\text{AgNO}_3) \cdot V(\text{AgNO}_3)$$

$$C_{\text{н}}(\text{NH}_4\text{SCN}) = (0,02043 \cdot 10,00) / 4,10 = 0,04982 \text{ н.}$$

Пример 1. На титрование пробы, содержащей хлорид-ионы, израсходовано 8,50 мл 0,050 н раствора роданида аммония. Рассчитать массовое содержание хлорида в пробе.

Решение. По закону эквивалентов $n_3(\text{NH}_4\text{SCN}) = n_3(\text{Cl}^-)$

$$n_3(\text{NH}_4\text{SCN}) = C_{\text{н}} \cdot V = 0,050 \cdot 0,0085 = 0,00043 \text{ моль}$$

$$M_3(\text{Cl}^-) = 35,5 \text{ г/моль}$$

$$m(\text{Cl}^-) = n_3 \cdot M_3 = 0,00043 \cdot 35,5 = 0,0151 \text{ г}$$

Пример 2. Азотнокислый раствор нитрата серебра объемом 20,00 мл оттитровали стандартным 0,025 моль/л раствором тиоцианата аммония NH_4NCS в присутствии индикатора – железоаммонийных квасцов – до появления розовой окраски раствора. На титрование израсходовано 21,45 мл титранта. Рассчитайте молярную концентрацию эквивалента, титр и массу нитрата серебра(I) в анализируемом растворе.

Решение. По закону эквивалентов находим концентрацию нитрата серебра $C_{\text{н}}(\text{NH}_4\text{SCN}) \cdot V(\text{NH}_4\text{SCN}) = C_{\text{н}}(\text{AgNO}_3) \cdot V(\text{AgNO}_3)$

$$C_{\text{н}}(\text{AgNO}_3) = C_{\text{н}}(\text{NH}_4\text{SCN}) \cdot V(\text{NH}_4\text{SCN}) / V(\text{NH}_4\text{SCN}) = 0,025 \cdot 21,45 / 20 = 0,0268 \text{ н}$$

$$T(\text{AgNO}_3) = (C_{\text{н}}(\text{AgNO}_3) \cdot M_3(\text{AgNO}_3)) / 1000 = 0,0268 \cdot 170 / 1000 = 0,00456 \text{ г/мл}$$

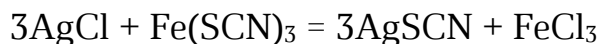
$$m(\text{AgNO}_3) = T(\text{AgNO}_3) \cdot V(\text{AgNO}_3) = 0,00456 \cdot 20 = 0,09112 \text{ г}$$

Ответ: $C_{\text{н}}(\text{AgNO}_3) = 0,0268$ моль/л; $T(\text{AgNO}_3) = 0,00456$ г/мл;
 $m(\text{AgNO}_3) = 0,1157$ г.

Лабораторная работа №17

Определение содержания хлора в образце по Фольгарду

Галогены по Фольгарду определяют путем обратного титрования остатка нитрата серебра раствором роданида. Однако точное титрование возможно здесь лишь при условии, что будут приняты меры, предотвращающие (или замедляющие) реакцию между хлоридом серебра и избытком роданида железа:



при которой появляющаяся сначала окраска постепенно исчезает. Лучше всего отфильтровать осадок AgCl перед титрованием избытка нитрата серебра раствором роданида. Но иногда вместо этого к раствору добавляют какую-нибудь органическую жидкость (нитробензол, четыреххлористый углерод и т.п.), не смешивающуюся с водой и как бы изолирующую осадок AgCl от избытка роданида.

Порядок проведения анализа:

Взять пробирку с образцом анализируемого вещества, содержащего хлорид натрия. Навеску вещества растворить в мерной колбе емкостью 100 мл и довести объем раствора водой до метки (концентрация хлорида в растворе должна быть не более 0,05 н.).

Перенести пипеткой 10,00 мл анализируемого раствора в коническую колбу, добавить 3 мл 6 н. азотной кислоты и прилить из бюретки заведомый избыток рабочего раствора AgNO_3 , например, 18,00 мл.

Затем осадок хлорида серебра отфильтровать. Оттитровать остаток нитрата серебра раствором роданида аммония. Повторив определение 2-3 раза, рассчитать среднее значение. Если осадок хлорида серебра отфильтровали, то его следует промыть и присоединить промывные воды к фильтрату.

Допустим, что навеска образца, содержащая хлорид натрия составила 0,2254 г. Ее растворили в 100 мл раствора. К 10,00 мл анализируемого раствора добавили 18,00 мл 0,02043 н раствора нитрата серебра. На титрование из-

бытка его пошло 5,78 мл 0,04982 н. раствора роданида аммония NH_4SCN . Определить % содержание хлора в образце.

Используем формулу расчета концентрации для обратного титрования:

$$78C_{\text{H}}(\text{NaCl}) \cdot V(\text{NaCl}) = C_{\text{H}}(\text{AgNO}_3) \cdot V(\text{AgNO}_3) - C_{\text{H}}(\text{NH}_4\text{SCN}) \cdot V(\text{NH}_4\text{SCN})$$

$$C_{\text{H}}(\text{NaCl}) = (C_{\text{H}}(\text{AgNO}_3) \cdot V(\text{AgNO}_3) - C_{\text{H}}(\text{NH}_4\text{SCN}) \cdot V(\text{NH}_4\text{SCN})) / V(\text{NaCl})$$

$$C_{\text{H}}(\text{NaCl}) = (0,02043 \cdot 0,018 - 0,04982 \cdot 0,00578) / 10 = 0,007978 \text{ н}$$

Молярная масса эквивалента хлорид-ионов равна его молярной массе. Найдем массу хлорид-ионов в 10 мл раствора:

$$m = M_{\text{Э}} \cdot C_{\text{H}} \cdot V = 36,5 \cdot 0,007978 \cdot 0,1 = 0,02912 \text{ г}$$

Вычисляем содержание хлора в процентах:

$$0,2254 \text{ г. Cl}^- \text{ составляют } 100\%$$

$$0,02912 \text{ г. Cl}^- \quad \gg \quad x\%$$

$$X = (0,02912 \cdot 100) / 0,2254 = 12,9\%$$

По методу Фольгарда определяют также содержание ионов Br^- и I^- . При этом отфильтровать осадки бромида серебра AgBr или иодида серебра AgI не требуется. Но нужно учитывать, что ион Fe^{3+} окисляет иодиды до свободного иода. Поэтому индикатор добавляют после осаждения всех ионов I^- нитратом серебра.

Контрольные вопросы и упражнения для самостоятельной работы

1. В чем состоят особенности титрования по методу Фольгарда?

2. Навеску природного хлорида 7,400 г растворили и довели объем водой до 250 мл; взяли 50 мл этого раствора, осадили из него Cl^- действием 40 мл 0,9540 н раствора нитрата серебра. После этого на титрование избытка AgNO_3 пошло 19,35 мл 1,0500 н раствора NH_4SCN . Вычислите массовую долю хлора в природном хлориде.

Ответ: 42,79 %

3. В 250 мл раствора содержится 100 мг хлорида натрия. Вычислить молярную концентрацию раствора.

Ответ: 0,0068М

4. В чем состоит механизм действия индикатора при титровании методом Фольгарда?

5. Вычислить массу хлорида натрия в 40 мл 0,05н раствора.

Ответ: 0,117г

6. К навеске хлоридов массой 0,2266 г прибавлено 30 мл 0,1121 н раствора AgNO_3 . Избыток раствора нитрата серебра оттитровали 6,50 мл 0,1158 н NH_4SCN . Рассчитайте массовую долю хлора в анализируемом веществе.

Ответ: 40.89%

7. Определить массовую долю серебра (%) в сплаве при условии, что после растворения навески сплава массой 0,4000 г объем раствора довели до 100 мл. На титрование 15,00 мл полученного раствора пошло 10,15 мл раствора роданида калия с молярной концентрацией 0,0500 моль/л.

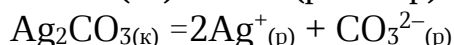
Ответ: 91,35 %

8. Рассчитать массовую долю (%) хлора в хлорацетофеноне $C_6H_5COCH_2Cl$, если к его навеске массой 0,3134 г после разложения добавили 25,00 мл раствора $AgNO_3$ с молярной концентрацией 0,1000 моль/л, на титрование избытка которого затратили 10,55 мл раствора $KSCN$ с молярной концентрацией 0,0500 моль/л. $M_э(C_6H_5COCH_2Cl) = 154,60$ г/моль.

Ответ: 22,34 %

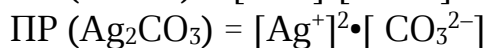
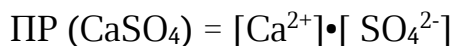
Произведение растворимости

Так как нет абсолютно нерастворимых веществ, то все вещества в той или иной степени растворяются в воде. Между осадком малорастворимого сильного электролита и ионами электролита в его насыщенном растворе устанавливается равновесие. Например:



Это равновесие характеризует константа, которая называется *произведением растворимости* (ПР).

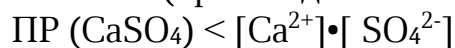
Произведение растворимости – та часть вещества, которая растворилась и диссоциирует в растворе, равна произведению молярных концентраций ионов малорастворимого соединения в степени их стехиометрических коэффициентов.



Следствие ПР:

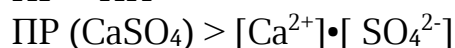
1. Условие выпадения осадка:

ПР < ПИ (произведение ионов)



2. условие растворение осадка:

ПР > ПИ

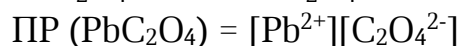
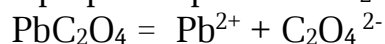


Количество труднорастворимого соединения, распавшегося на ионы, называется растворимостью (s), моль/л.

Пример 1. Вычислить растворимость PbC_2O_4 в воде.

Решение. Для нахождения ПР необходимо использовать приложение (табл. 7)

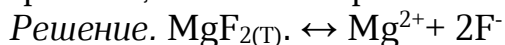
При растворении PbC_2O_4 в воде протекает диссоциация по уравнению:



Если S – растворимость PbC_2O_4 (моль/л), то

$$S = [Pb^{2+}] = [C_2O_4^{2-}] = \sqrt{ПР(PbC_2O_4)} = \sqrt{4,8 \cdot 10^{-10}} = 2,2 \cdot 10^{-5} \text{ моль/л}$$

Пример 2. Определить ПР фторида магния, если его растворимость (S) в воде равна 0,001 моль/л при некоторой температуре.



$$ПР = [Mg^{2+}][F^-]^2 = S \cdot (2S)^2 = 4S^3 = 4 \cdot (0,001)^3 = 4 \cdot 10^{-9}.$$

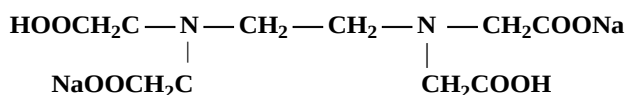
Контрольные вопросы и упражнения для самостоятельной работы

1. Растворимость гидроксида магния равна $2,06 \cdot 10^{-4}$ моль/л. Вычислить произведение растворимости (ПР).
2. Растворимость карбоната кальция равна $6,9 \cdot 10^{-5}$ моль/л. Вычислить произведение растворимости этой соли.
3. Вычислить массу Cr^{3+} в 3 л насыщенного раствора, если ПР $(\text{Cr}(\text{OH})_3) = 5,4 \cdot 10^{-31}$
4. Вычислить массу Ag^+ в 5 л насыщенного раствора, если ПР $(\text{Ag}_2\text{CrO}_4) = 1,1 \cdot 10^{-12}$
5. В 500 мл воды растворяется 0,0166 г Ag_2CrO_4 . Чему равно произведение растворимости этой соли.
6. Для растворения 1,16 г PbI_2 потребовалось 2 л воды. Найти произведение растворимости этой соли?
7. Рассчитать произведение растворимости карбоната бария, если известно, что при 298 К в 100 мл его насыщенного раствора содержится $1,38 \cdot 10^{-3}$ г BaCO_3 .
8. Рассчитать произведение растворимости бромида серебра, если молярная концентрация его насыщенного водного раствора равна $7,50 \cdot 10^{-7}$ моль/л.
9. Вычислить растворимость гидроксида магния, если произведение растворимости данной соли при 25 °С равно $1,12 \cdot 10^{-11}$
10. Рассчитать молярную концентрацию катионов свинца и иодид-ионов в насыщенном водном растворе PbI_2 , если произведение растворимости данной соли при 25 °С равно $8,70 \cdot 10^{-9}$.
11. Какова растворимость оксалата кальция, если ПР $(\text{CaC}_2\text{O}_4) = 2,29 \cdot 10^{-9}$?
12. При некоторой температуре в 20 л воды растворяется $4 \cdot 10^{-3}$ моль фторида кальция. Рассчитать ПР этой соли.

3.2.4. Комплексонометрическое титрование

Метод комплексонометрии основан на том, что вещество, содержащееся в рабочем растворе, образует с анализируемым катионом прочное, растворимое внутрикомплексное соединение. В ходе концентрации определяемого иона по мере титрования уменьшается, так как всё большее количество его связывается в комплекс. Определяемый ион связывается в комплекс тем полнее, чем прочнее этот комплекс, т. е. чем меньше константа его нестойкости.

В настоящее время для химического анализа широко применяют группу органических реактивов, объединённых под общим названием – *комплексоны*. Наиболее широко применяется комплексон под названием трилон Б, из которого готовят рабочий раствор для титрования методом комплексонометрии. Трилон Б – кислая динатриевая соль этилендиаминтетрауксусной кислоты (ЭДТА или комплексон III, $\text{Na}_2\text{H}_2\text{Tr}$):



Трилон Б, как и другие комплексоны, образует прочные, растворимые в воде комплексные соединения с ионами магния, кальция, щелочноземельных металлов, марганца, редкоземельных и других металлов. При комплексообразовании ион металла замещает ионы водорода в карбоксильных группах комплексона и связывается координационно с ионами азота трилона Б.

Образование комплекса можно представить так:



винно-красный бесцветн.

бесцветн.

синий

Константа нестойкости таких комплексов чрезвычайно мала: от 10^{-9} до 10^{-18} . В частности, константа нестойкости комплекса кальция $2,7 \cdot 10^{-11}$, магния $2,0 \cdot 10^{-9}$.

Чтобы сдвинуть равновесие в сторону образования комплекса, следует связать ионы водорода. Этого достигают, добавляя аммиачный буфер ($\text{NH}_4\text{OH} + \text{NH}_4\text{Cl}$), обеспечивающий достаточно высокий pH раствора.

Индикаторами в методе комплексонометрии служат органические реактивы, которые дают с определяемым ионом характерно окрашенные соединения. Их цвет резко отличается от цвета раствора самого индикатора. Вблизи точки эквивалентности, когда почти все определяемые катионы связываются с трилоном Б в комплекс, т.е. концентрация определяемых ионов резко уменьшается, окраска раствора меняется.

Пример 1. Определить общую жесткость воды, если на титрование 100,00 мл воды израсходовано 2,40 мл раствора комплексона III $C_{\text{н}}(\text{Na}_2\text{H}_2\text{Y}) = 0,1$ моль/л.

Решение: Общую жесткость воды определяем по формуле:

$$J_{\text{общ}} = \frac{C_{\text{ТрБ}} \cdot V_{\text{ТрБ}}}{V_{\text{исслед}}} \times 1000$$

$$J_{\text{общ}} = 0,1 \cdot 2,40 \cdot 1000 / 100 = 2,4^0 J$$

Пример 2. В 220 л воды содержится 11 г сульфата магния. Чему равна жесткость этой воды?

Решение. $M_{\text{э}}(\text{MgSO}_4) = M/2 = 120,36/2 = 60,18$ г/моль. Массу сульфата магния, содержащуюся в воде находим из формулы:

$$J = m(\text{В}) \cdot 1000 / [M_{\text{э}}(\text{В}) \cdot V],$$

где m – масса вещества В, обуславливающая жёсткость воды, мг; $M_{\text{э}}(\text{В})$ – молярная масса эквивалента вещества В (MgSO_4), мг/моль; V – объём воды, л. Отсюда

$$J_{\text{общ}} = 11 \cdot 1000 / (60,18 \cdot 220) = 0,83 \text{ ммоль/л или } 0,83^0 J.$$

Лабораторная работа №18

Определение общей жесткости воды

Комплексонометрическое титрование применяют для определения общей жесткости природных вод, которую характеризуют молярной концентрацией эквивалентов кальция и магния и выражают в $^{\circ}\text{Ж}$.

Раствор 0,05 н трилона Б готовят из точной навески препарата. Его формула $\text{Na}_2\text{H}_2\text{Tr} \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, фактор эквивалентности равен $\frac{1}{2}$

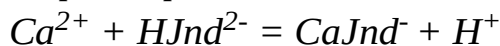
$$M(\text{Na}_2\text{H}_2\text{Tr} \cdot 2\text{H}_2\text{O}) = 372,3 \text{ г/моль},$$

$$M_{\text{э}}(\text{Na}_2\text{H}_2\text{Tr} \cdot 2\text{H}_2\text{O}) = 186,15 \text{ г/моль-экв.}$$

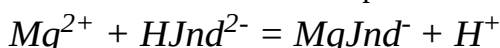
Навеску трилона Б (9,3075 г) растворяют в мерной колбе на 1 л.

Титр рабочего раствора трилона Б можно проверить по раствору соли магния или кальция известной концентрации, например, по раствору сульфата магния, приготовленного из фиксанала.

Для установления точки эквивалентности применяют индикатор хромоген черный специальный ЕТ-00 ($\text{C}_{20}\text{H}_{13}\text{O}_7\text{N}_3\text{S}$), образующий с ионами кальция и магния растворимые комплексы винно-красного цвета.



винно-красный



винно-красный

При титровании комплексы металлов с индикатором разрушаются и образуются более прочные комплексы с комплексом III (при pH 10):



В эквивалентной точке винно-красная окраска раствора сменяется синей.

Для приготовления аммиачной буферной смеси 54 г хлорида аммония растворяют в 350 мл концентрированного раствора аммиака и дистиллированной водой доводят до 1 л.

Порядок проведения анализа.

1. Бюретку заполнить 0,05 н раствором трилона Б.
2. Отмерить 100,0 мл исследуемой воды и перенести количественно в коническую колбу. Добавить 5 мл буферной смеси. Прибавить индикатор (хромоген черный) на конце шпателя (20-30 мг). После тщательного перемешивания раствор окрасится в винно-красный цвет.
3. Полученный раствор оттитровать 0,05 н раствором трилона Б. К концу титрования раствор трилона Б прибавлять по каплям, встряхивая смесь в колбе после добавления каждой капли. Титрование можно считать законченным, если после добавления одной капли раствора трилона Б окраска раствора из винно-красной превратится в синюю и от добавления лишней капли раствора трилона Б не изменится.

Повторите титрование 3 раза и из сходящихся результатов возьмите среднее.

Общую жесткость воды (Ca^{2+} и Mg^{2+} на 1 л) вычислите по формуле:

$$Ж_0 = \frac{C_n \cdot V_1 \cdot 1000}{V_2},$$

где C_n – молярная концентрация эквивалента раствора комплексона III;

V_1 – объем рабочего раствора комплексона III (мл), затраченный на титрование;

V_2 – объем воды (мл), взятый для определения.

• Контрольные вопросы и упражнения для самостоятельной работы

1. Какие ионы определяют методом комплексонометрического титрования?
2. Что лежит в основе комплексонометрического титрования:
 - а) образование труднорастворимого соединения;
 - б) окислительно-восстановительный процесс;
 - в) образование растворимой внутрикомплексной соли;
 - г) образование нерастворимой внутрикомплексной соли?
3. Какие индикаторы используют в методе комплексонометрии?
4. На чем основано фиксирование точки эквивалентности в методе комплексонометрии?
5. По какому веществу устанавливают титр раствора комплексона III?
6. К каким индикаторам относится мурексид: а) рН-индикаторам, б) редокс-индикаторам, в) металл-индикаторам, г) адсорбционным индикаторам?
7. Какие соли обуславливают временную жесткость воды? Каким образом можно удалить временную жесткость?
8. Какие соли вызывают постоянную жесткость воды? Способы ее устранения.
9. Присутствие каких солей определяет общую жесткость воды?
10. Выбрать правильное окончание уравнения образования комплекса Me^{2+} с комплексом III: $\text{Me}^{2+} + \text{H}_2\text{R}^{2-} =$
 - а) $= \text{MeR}^{2-} + 2\text{H}^+$;
 - б) $= \text{MeR}^- + \text{H}^+$;
 - в) $= \text{MeR} + 2\text{H}^+$;
 - г) $= \text{MeR}^{2-} + \text{H}^+$.
11. В чем состоит преимущество комплексона III по сравнению с комплексом II?
12. Написать структурные формулы комплексов Al^{3+} и Ti^{4+} с комплексом III.
13. Выбрать правильное окончание уравнения образования комплекса Me^{2+} с комплексом III: $\text{Me}^{3+} + \text{H}_2\text{R}^{2-} =$
 - а) $= \text{MeR}^{2-} + 2\text{H}^+$;
 - б) $= \text{MeR}^- + \text{H}^+$;
 - в) $= \text{MeR}^- + 2\text{H}^+$;
 - г) $= \text{MeR} + 2\text{H}^+$.
14. Определить величину и знак заряда внутренней сферы комплекса Zn^{2+} с комплексом III.

ТЕСТОВЫЕ ЗАДАНИЯ К РАЗДЕЛУ «КОЛИЧЕСТВЕННЫЙ АНАЛИЗ»

1. В качестве титранта при комплексонометрическом титровании наиболее часто используют:

А – нитрилотриуксусную кислоту (НТУ), комплексон I;

Б – этилендиаминтетрауксусную кислоту (ЭДТУ), комплексон II;

В – транс-1,2-диаминциклогексантетрауксусную кислоту (ДЦТА), комплексон IV;

Г – двунатриевую соль этилендиаминтетрауксусной кислоты (ЭДТА), комплексон III.

2. Фенолфталеин используется в качестве индикатора при:

А – окислительно-восстановительном титровании;

Б – осадительном титровании;

В – комплексонометрическом титровании;

Г – кислотнo-основном титровании.

3. Органические соединения, используемые в качестве индикаторов в методах кислотнo-основного титрования, представляют собой:

А – органические соединения, способные к реакциям окисления-восстановления;

Б – органические кислоты или основания, имеющие различающиеся окраски кислой и основной форм;

В – органические соединения, образующие окрашенные комплексы при участии ионов водорода;

Г – органические соединения, образующие окрашенные комплексы с ионами металлов.

4. Критерии выбора осадителя для гравиметрического анализа:

А – растворимость осадка должна быть наименьшей;

Б – растворимость осадка должна быть наибольшей;

В – реакция осаждения должна быть селективной;

Г – в результате осаждения должен образовываться окрашенный осадок.

5. Гравиметрическая форма должна удовлетворять следующим требованиям:

А – иметь точный постоянный стехиометрический состав;

Б – иметь интенсивную окраску;

В – быть устойчивой к прокаливанию;

Г – легко разлагаться при нагревании.

6. Гравиметрическая форма – это форма, в виде которой определяемое вещество:

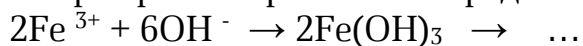
А – взвешивают;

Б – осаждают;

В – осаждают, а затем взвешивают;

Г – промывают и затем фильтруют.

7. При гравиметрическом определении железа (III)



гравиметрической формой является соединение:

А – FeO;

Б – Fe(OH)₃;

В – Fe₂O₃;

Г – Fe(OH)₂.

8. При гравиметрическом определении алюминия осаждением его в виде Al(OH)₃ весовой (гравиметрической) формой является:

А – Al(OH)₃;

Б – Al₂O₃;

В – Al₂O₃ * H₂O;

Г – Al.

9. Гравиметрическая форма определения сульфатов при последовательности стадий анализа $\text{SO}_4^{2-} + \text{Ba}^{2+} \rightarrow \text{BaSO}_4$:

А – BaO;

Б – BaS;

В – BaSO₃;

Г – BaSO₄.

10. Скачок титрования обусловлен:

А – резким изменением концентрации определяемого компонента вблизи точки эквивалентности;

Б – резким изменением концентрации титранта вблизи точки эквивалентности;

В – резким изменением концентрации титранта вблизи конечной точки титрования;

Г – изменением окраски индикатора.

11. Индикаторы, которые используют в кислотно-основном титровании:

А – фенолфталеин;

Б – иод-крахмальный;

В – ферроин;

Г – метиловый оранжевый.

12. Аликвота – это количество:

А – миллилитров добавленного из бюретки раствора;

Б – капль добавленного из капельницы индикатора;

В – миллилитров отобранного пипеткой раствора;

Г – миллилитров отобранного мензуркой раствора.

13. Кислотно-основные индикаторы:

А – слабые неорганические кислоты или основания, окраска которых изменяется при изменении рН среды;
Б – слабые органические кислоты или основания, окраска которых изменяется при изменении рН среды;
В – сильные органические кислоты или основания, окраска которых изменяется при изменении рН среды;
Г – сильные неорганические кислоты или основания, окраска которых изменяется при изменении рН среды.

14. Раствор первичного стандарта – это:

А – стандартный раствор, который готовят первым при выполнении титриметрического определения;
Б – стандартный раствор, приготовленный по точной навеске вещества, называемого первичным стандартом;
В – стандартный раствор, который готовят методом разбавления;
Г – стандартный раствор, характеристики которого известны.

15. Раствором $KMnO_4$ можно титровать:

А – только в кислой среде;
Б – только в щелочной среде;
В – только в нейтральной среде;
Г – в кислой, щелочной или нейтральной среде.

16. При перманганатометрическом титровании ионов Fe^{2+} конечную точку титрования определяют:

А – используя индикатор ферроин;
Б – с помощью индикатора дифениламин;
В – добавив в титруемый раствор роданид аммония;
Г – по появлению окраски перманганата.

17. ЭДТА – это:

А – слабое органическое основание;
Б – слабая органическая кислота;
В – сильная органическая кислота;
Г – сильное органическое основание.

18. Титранты метода Фольгарда:

А - $AgNO_3$;
Б - $NaCl$;
В - $NaNO_2$;
Г - NH_4SCN ;
Д - $Na_2S_2O_3$.

19. Методы титриметрического анализа, в основе которых лежат реакции осаждения:

А - нейтрализации;
Б - Мора;
В - оксидиметрии;
Г - Фольгарда;
Д - Фаянса.

20. Методы, где применяется способ обратного титрования:

А - перманганатометрии;
Б - нейтрализации;
В - Мора;
Г - Фольгарда;
Д - броматометрии.

21. К методам осаждения относятся

А - трилонометрия
Б - алкалиметрия
В - аргентометрия
Г - нитритометрия

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Все существующие методы аналитической химии можно разделить на методы пробоотбора, разложения проб, разделения компонентов, идентификации и определения. Наибольшее значение имеют методы определения. Все методы основаны на зависимости между составом вещества и его свойствами.

Проблема аналитического контроля содержания различных элементов в сельскохозяйственном сырье и пищевых продуктах крайне актуальна.

В данном практикуме мы кратко представили современные аналитические методы определения различных элементов, лабораторные работы, задачи, вопросы для самостоятельной подготовки студентов.

СЛОВАРЬ ТЕРМИНОВ

А

Абсорбент - жидкая фаза, поглощающая абсорбат в процессе абсорбции.

Абсорбция – явление и процесс массообмена, заключающийся в объемном поглощении компонентов газовой фазы абсорбентом.

Адсорбат – химическое соединение или смесь веществ, находящихся в адсорбированном состоянии на поверхности или в объеме пор адсорбента.

Адсорбент – конденсированная фаза, на поверхности которой происходит адсорбция.

Адсорбция – поглощение вещества поверхностью твердого или жидкого сорбента.

Аликвота – точно измеренная кратная часть образца раствора, взятая для анализа.

Алкалиметрия – титриметрический метод количественного анализа, основанный на измерении количества щелочи, израсходованной на реакцию нейтрализации с анализируемой пробой.

Аминокомплексы – комплексные соединения металлов, содержащие в качестве лигандов молекулы аммиака.

АНАЛИЗ – исследование, а также его метод и процесс, имеющие целью установление одной или нескольких характеристик (состава, состояния, структуры) вещества в целом или отдельных его ингредиентов.

Атомно-абсорбционный А. – спектральный анализ, при котором через атомный пар пробы пропускают видимые или ультрафиолетовые излучения и регистрируют его интенсивность в тех участках спектра, где лежат линии поглощения определяемых элементов.

Вольтамперометрический А. – метод качественного и количественного анализа, основанный на определении зависимости между силой тока и напряжением поляризации при электролизе раствора изучаемого вещества.

Газоволюметрический А. – газовый анализ, при котором определяется объем газа, выделившегося при взаимодействии навески определяемого вещества со специальным реактивом.

Дисперсионный А. – совокупность методов определения размеров и распределения по размерам частиц или пор в дисперсных системах.

Дробный А. – качественный анализ, основанный на применении дробных реакций.

Иодометрический анализ – титриметрический анализ, использующий в качестве титранта раствор йода в водном растворе йодида калия, или используемый для определения содержания йода в растворе.

Качественный анализ – анализ, целью которого является установление наличия в пробе тех или иных химических элементов, атомных группировок или структур.

Количественный анализ – анализ, целью которого является установление количества в пробе тех или иных химических элементов, атомных группировок или структур.

Кондуктометрический метод. – метод количественного анализа, основанный на измерении электропроводности растворов.

Нефелометрический анализ – количественный анализ, основанный на измерении интенсивности света, рассеянного взвесью определяемого вещества.

Объемный анализ – количественный анализ, при котором измеряется объем раствора реагента, требующийся для реакции с данной пробой.

Потенциометрический анализ – количественный анализ, основанный на определении зависимости между электродным потенциалом и активностью компонентов, участвующих в электрохимической реакции.

Систематический анализ – качественный анализ, при котором соблюдается определенный порядок разделения и последующего определения искоемых ионов.

Термический анализ – анализ, производимый в условиях программированного изменения температуры.

Термогравиметрический анализ – анализ, основанный на одновременном измерении температуры и массы образца при его нагревании.

Титриметрический анализ – совокупность методов количественного анализа, при которых содержание определяемого компонента рассчитывают по измеряемому количеству титранта, затраченного на взаимодействие с этим компонентом.

Физико - химический анализ – совокупность методов анализа, при которых исследуются зависимости свойств равновесной системы от параметров состояния.

Фотометрический анализ – оптический метод анализа, основанный на измерении величины пропускания, поглощения или рассеяния инфракрасного или ультрафиолетового излучения, а также видимого света различными веществами.

Хроматографический анализ – анализ, основанный на различии в равновесном или кинетическом распределении компонентов смеси между элюентом и сорбентом.

Анион – отрицательно заряженный ион.

Анионит – ионит, обменивающийся с раствором анионами.

Анод – электрод, с которого электроны поступают во внешнюю цепь за счет протекающих на нем процессов окисления.

Ацидиметрия – титриметрический метод количественного анализа, основанный на измерении количества кислоты, израсходованной на реакцию нейтрализации с анализируемой пробой.

Б

Бюретка – устройство для титрования; обычно градуированная стеклянная трубка с краником или зажимом.

В

Взвеси – суспензии, в которых седиментация идет очень медленно из-за малой разницы в плотностях дисперсной фазы и дисперсионной среды.

Вольтамперограмма – кривая зависимости тока электрохимической ячейки от потенциала индикаторного электрода.

Восстановитель – реагент, отдающий электроны в ходе окислительно-восстановительной реакции и повышающий за счет этого свою степень окисления.

Восстановление – процесс присоединения электронов атомом, молекулой или ионом, приводящих к понижению степени окисления.

Г

Гидрокарбонаты – кислые соли угольной кислоты.

Гидросульфаты – кислые соли серной кислоты.

Гомогенизация – совокупность методов и процессов придания однородности системы.

Гравиметрия – совокупность методов количественного анализа, основанных на измерении массы вещества.

Д

Депольризатор - электрохимически активное вещество, способное восстанавливаться или окисляться на индикаторном электроде в заданном диапазоне потенциалов.

Десорбация – удаление сортированного вещества с поверхности сорбента.

Диссоциация – распад кристалла, молекулы, радикала или иона на фрагменты, имеющие меньшую молекулярную массу.

Диффузия – самопроизвольно протекающий процесс выравнивания активности атомов, молекул, ионов или коллоидных частиц в первоначально неоднородной системе, вызванный их хаотическим тепловым движением.

Ж

Жесткость – характеристика концентраций определенных примесей в растворе.

Жесткость воды – совокупность свойств воды, обусловленная наличием в ней катионов кальция, магния и железа (II), а также ее количественная мера, равная числу миллимолей этих катионов в литре воды.

Карбонатная жесткость воды – жесткость воды, обусловленная гидрокарбонатами кальция, магния и железа (II).

Некарбонатная жесткость воды – жесткость воды, обусловленная сульфатами, хлоридами, силикатами, нитратами и фосфатами кальция, магния и железа (II).

Общая жесткость воды – сумма карбонатной и некарбонатной жесткости воды.

Постоянная жесткость воды – см. некарбонатная жесткость воды.

З

ЗАКОН –

З. Авогадро – закон, согласно которому в равных объемах идеальных газов при одинаковых температуре и давлении содержится одинаковое число молекул.

3. Бугера-Ламберта-Бера – основной закон светопоглощения, согласно которому оптическая плотность пропорциональна толщине поглощающего слоя и концентрации вещества в этом слое.

3. Гесса – закон, согласно которому тепловой эффект химической реакции зависит только от начального и конечного состояния системы, и не зависит от пути процесса.

И

Индикаторы – реактивы, изменяющие окраску в зоне реакции.

Индиферентный Раствор – идеальный электропроводный раствор, электрохимические свойства которого не влияют на результирующий диффузионный ток ячейки в заданном диапазоне потенциалов.

Ионит – неподвижная фаза, ионообменные вещества.

Ионы – электрически заряженные частицы, возникающие при потере или присоединении электронов атомами, молекулами и радикалами.

К

Карбонаты – соли угольной кислоты.

Катион – положительно заряженный ион.

Катионит – ионит, обменивающийся с раствором катионами.

Катод – электрод, на который приходят электроны из внешней цепи и на котором протекают процессы восстановления.

Кислотность – понятие, характеризующее содержание в растворе ионов водорода; количественно выражается величиной pH.

Коагель – гелеобразный осадок, выпадающий в жидких средах в результате коагуляции.

Коагулянт – препарат, добавление которого к коллоидной или дисперсной системе вызывает коагуляцию.

Коагулят – осадок дисперсной фазы, выпадающий с коллоидной системы в случае ее дестабилизации.

Коагуляция – объединение частиц дисперсной фазы коллоидной системы в более крупные агрегаты.

Комплексометрия – титриметрический анализ, основанный на образовании прочных соединений металлов с комплексами, служащими титрантами.

Конденсация – фазовый переход первого рода из газообразного состояния в жидкое или твердое.

Конденсация капиллярная – образование жидкой фазы в порах и капиллярах твердого сорбента при поглощении паров веществ.

КОНСТАНТА –

К. диссоциации – константа равновесия реакций диссоциации.

К. нестойкости комплекса – константа равновесия процесса диссоциации комплекса.

К. равновесия – отношение произведения равновесных активностей продуктов, какой-либо реакции, взятых в степенях их стехиометрических коэффициентов, к аналогичному произведению для исходных веществ этой же реакции.

К. скорости реакции – коэффициент пропорциональности в дифференциальном кинетическом уравнении, равной скорости реакции при концентрациях реагентов, равных 1.

К. устойчивости – величина, обратная константе нестойкости комплекса.

Концентрация – форма выражения состава системы; численно равна размерному отношению количества вещества (числа молекул, массы или числа молей данного компонента) к объему всей системы.

Кулонометрия – электрохимический метод исследования и анализа, основанный на измерении количества электричества, прошедшего через раствор при осуществлении электрохимической реакции.

Л

Лакмус – природное красящее вещество, добываемое из лишайников, используется как индикатор для определения характера среды (имеет красную окраску в кислой среде и синюю- в щелочной).

Лиганд – обязательная составная часть комплексных соединений; в структуре комплексов непосредственно связан с комплексообразователем, а при образовании комплексов является донором электронных пар.

Люминесценция – см. флуоресценция.

М

Молекула – наименьшая электронейтральная частица простого или сложного вещества, способная к самостоятельному существованию и представляющая собой системы взаимодействующих друг с другом нуклидов и электронов.

Моляльность – число молей компонента раствора, приходящегося на 1 кг растворителя.

Молярность – число молей компонента в 1 л раствора.

О

Окисление – 1. Процесс взаимодействия с кислородом.

2. Процесс передачи электронов восстановителем в ходе окислительно-восстановительной реакции.

Окислитель – реагент в окислительно-восстановительной реакции, принимающий электроны.

Осадок – твердый продукт осаждения.

Осаждение – выделение дисперсной фазы из запыленных газов, дисперсий и эмульсий под действием инерционных и/или электростатических сил.

Осмоз – диффузия растворителя через полупроницаемую мембрану, разделяющую два раствора различной концентрации или чистый растворитель и раствор.

Основность – число способных замещаться на металл атомов водорода в кислотах.

П

Переменная составляющая потенциала индикаторного электрода - амплитуда переменных импульсов, накладываемых на постоянное поляризующее напряжение.

Перманганатометрия – титриметрический метод определения восстановителей, при котором в качестве титранта используется раствор перманганата калия.

Потенциал Волны – в классической полярографии потенциал, при котором диффузионный ток, вызванный восстановлением вещества на индикаторном электроде, достигает половины своей максимальной величины.

Потенциал Пика – потенциал окисления / восстановления, при котором наблюдается максимум диффузионного тока вещества.

Приэлектродная Область – область на границе индикаторный электрод - раствор, в которой происходят окислительно-восстановительные реакции.

Р

РАВНОВЕСИЕ – состояние системы, при котором ее параметры не зависят от времени.

Фазовое Р. – существование термически равновесных фаз в гетерогенной системе, характеризующееся минимумом энергии Гибса (при постоянных давлении и температуре).

Химическое Р. – термодинамическое равновесие в системе, при котором при постоянной температуре соблюдается равенство скоростей прямых и обратных реакций.

Развертка напряжения – изменение потенциала на индикаторном электроде для регистрации вольтамперограммы.

Разность потенциалов пиков – расстояние между потенциалами пиков двух веществ на вольтамперограмме. Характеризует возможность раздельного проявления пиков веществ, а следовательно, возможности их определения при большой разнице в концентрациях.

Растворимость – свойство газообразных, жидких и твердых веществ переходить в растворенное состояние; выражается равновесным массовым отношением растворенного вещества и растворителя при данной температуре.

Рафинирование – окончательная очистка продуктов от примесей.

РЕАКТИВ – регламентированный по составу и свойствам препарат, применяемый в аналитической химии для специфических реакций на определенные соединения или группы соединений.

Р. Грисса – реактив, используемый для определения нитритов, с которыми он дает характерное красное окрашивание.

Групповой Р. – реактив, образующий с некоторыми группами неорганических веществ или определенными классами органических соединений характерные продукты реакции – осадок, газ, окрашенный раствор.

Р. Несслера – реактив, используемый для определения аммиака (красно-коричневый осадок), органических восстановителей (осадок металлической ртути) и в колориметрии.

РЕАКЦИЯ – процесс взаимодействия.

Р. нейтрализации – реакция, в ходе которой водородный показатель реакционной среды становится равным или близким к 7.

Р. обмена – химические реакции, протекающие без изменения степени окисления элементов и приводящие к обмену составных частей реагентов.

Окислительно-восстановительные Р. – химические реакции, сопровождающиеся изменением степеней окисления химических элементов, входящих в состав реагентов.

Экзотермические Р. – химические реакции, идущие с выделением тепла.

Эндотермические Р. – химические реакции, идущие с поглощением тепла.

Редоксиметрия – группа методов титриметрического анализа, основанных на применении окислительно-восстановительных реакций.

Ртутное дно, хлор - серебряный электрод, насыщенный каломельный электрод – различные виды электродов сравнения. В зависимости от типа электрода сравнения изменяется потенциал пика на вольтамперограмме.

Ртутный капающий электрод (ркэ) – ртутный индикаторный электрод с естественным капанием ртути. Отличается высокой воспроизводимостью поверхности и стабильностью электрохимических параметров.

С

СВОЙСТВА – качественные и количественные характеристики предмета или явления.

Кислотные С. – совокупность свойств, определяющая поведение кислот в химических реакциях; главные из них – способность быть донором протонов или акцептором электронной пары.

Коллигативные С. – свойства разбавленных растворов, зависящие только от концентрации растворенного вещества.

Основные С. – совокупность свойств, определяющая поведение оснований в химических реакциях; главные из них – способность быть акцептором протона или донором электронной пары.

Химические С. – совокупность электромагнитных взаимодействий между химическими элементами, приводящих к образованию равновесных устойчивых систем (молекул, ионов, радикалов).

Седиментация – направленное движение частиц дисперсной фазы в поле действия гравитационных или центробежных сил.

Сепарация – процесс разделения дисперсных систем на фазы.

Синергизм – явление, характеризующееся тем, что суммарный эффект воздействия каких-либо факторов на объект или систему больше суммы эффектов воздействия каждого из них, взятого в отдельности.

Синерезис – самопроизвольное выделение жидкости из студней или гелей, сопровождающееся уменьшением их объема за счет уплотнения пространственной структуры.

СИСТЕМЫ – определенным образом упорядоченные элементы.

Гетерогенные С. – термодинамические системы, состоящие из двух или большего числа фаз.

Гомогенные С. – термодинамические системы, состоящие из одной фазы.

Дисперсные С. – гетерогенные системы, состоящие из дисперсионной среды и распределенной в ней дисперсной фазы с сильно развитой поверхностью контакта между ними.

Коллоидные С. – дисперсные системы с размерами частиц дисперсионной фазы 10^{-7} - 10^{-10} м, равномерно распределенные в объеме дисперсионной среды.

СОЕДИНЕНИЯ

Комплексные С. – химические соединения, включающие фрагменты, состоящие из центрального атома (как правило, металла), связанного со способными к самостоятельному существованию молекулами или ионами.

Сольватация – взаимодействие частиц растворенного вещества с молекулами растворителя, приводящее к образованию сольватов.

Сорбент – химическое соединение или смесь веществ, поглощающее сорбат в процессе сорбции.

Сорбция – общее название явлений и процессов массопередачи, в которых происходит поглощение твердым телом или жидкостью вещества из окружающей среды.

Спектроскопия – наука, изучающая спектры; является основой многих методов аналитической химии.

Стационарный ртутный электрод – ртутный индикаторный электрод с висячей ртутной каплей, в которой производится накопление и последующее растворение вещества с регистрацией тока растворения.

СТЕПЕНЬ –

С. диссоциации – доля продиссоциировавших частиц.

С. окисления – понятие, характеризующее состояние элемента в химическом соединении и его поведение в окислительно-восстановительных реакциях; численно равна формальному заряду, который можно приписать элементу, исходя из предположения, что все электроны каждой его связи перешли к более электроотрицательному атому.

С. поглощения – характеристика работы массообменного аппарата, выражаемого долей компонента, перешедшего из фазы в фазу.

Т

Титрование – метод и процесс определения концентрации раствора путем постепенного прибавления к нему контролируемого количества реагирующего с ним титранта до достижения конечной точки титрования.

Ф

ФАЗА – совокупность тождественных по химическому составу, физическим и термодинамическим свойствам частей системы, ограниченных поверхностями раздела.

Дисперсная Ф. – фаза дисперсной системы, распределенная в объеме дисперсионной среды в виде мелких твердых частиц, капель или пузырьков.

Флуоресценция – способность атомов или молекул вещества отдавать поглощенную энергию в виде «холодного» светового излучения.

Фоновый раствор – раствор, обладающий электропроводностью, в котором проводят анализ. Так как сам фоновый раствор может давать пики на вольтамперограмме, то фоновый раствор необходимо выбирать так, чтобы потенциал пика его значительно отличался от потенциалов пиков анализируемых веществ. В качестве фоновых растворов в полярографии применяют 1М соляную кислоту

HCl, аммиачный буферный раствор 0,1М NH₄Cl, 1М хлористый калий KCl+Hg(NO₃)₂*0,5H₂O и т.д.

Х

Хемосорбция – поглощение веществ жидким или твердым сорбентом с образованием химических соединений.

ХИМИЯ – наука о составе, строении, свойствах и превращениях веществ.

Аналитическая Х. – раздел химии, занимающийся исследованием состава вещества.

Коллоидная Х. – раздел химии, имеющий своим предметом высокодисперсные системы и протекающие в них системы.

Неорганическая Х. – раздел химии, имеющий своим предметом соединения химических элементов, за исключением большей части соединений углерода.

Органическая Х. – раздел химии, имеющий своим предметом большую часть соединений углерода.

Физическая Х. – наука, объясняющая химические явления и устанавливающая их закономерности на основе физических принципов.

Хроматография – совокупность процессов разделения, анализа и физико-химических исследований, основанных на различии в скоростях движения концентрационных зон компонентов смесей веществ, перемещающихся в потоке подвижной фазы вдоль неподвижной.

Э

эбуллиоскопия – физико-химический метод исследования жидких растворов нелетучих веществ, основанный на измерении повышения температуры кипения раствора по сравнению с температурой кипения чистого растворителя.

Электроды - электронно-проводящие фазы, находящиеся в контакте с электролитом.

Электролиз – химические реакции, протекающие под действием электрического тока на электродах в растворах и расплавах, а также в твердых электролитах.

Электролиты – системы, обладающие в жидком или твердом состоянии ионной проводимостью.

Электроотрицательность – количественная характеристика способности атомов химического элемента поляризовать образуемые ими ковалентные связи; выражается различным образом в зависимости от принятых теоретических предположений о структуре электронной плоскости в химических соединениях.

ЭЛЕКТРОПРОВОДНОСТЬ

Молярная Э. электролита – электрическая проводимость плоского слоя раствора электролита единичной толщины, содержащего 1 моль растворенного вещества.

Удельная Э. электролита – электрическая проводимость единичного объема раствора электролита единичной толщины, содержащего 1 моль эквивалентов растворенного вещества.

Электросинтез – метод получения сложных химических соединений путем электролиза.

Электрофорез – направленное движение заряженных частиц коллоидных систем в жидкой среде под действием внешнего электрического поля.

Электрохимия – раздел химии, изучающий физико-химические свойства ионных систем, а также электрохимические явления, возникающие на границе раздела двух фаз с участием заряженных частиц.

Элюент – подвижная фаза.

БИБЛИОГРАФИЧЕСКИЙ СПИСОК

Основной

Жебентяев, А. И. Аналитическая химия. Химические методы анализа : учебное пособие / А.И. Жебентяев, А.К. Жерносек, И.Е. Талуть. — 2-е изд. — Минск : Новое знание ; Москва : ИНФРА-М, 2020. — 542 с. — (Высшее образование: Бакалавриат). - ISBN 978-5-16-004685-3. - Текст : электронный. - URL: <https://znanium.com/catalog/product/1087946>).

Дополнительный

1. Аналитическая химия : учебник / Н.И. Мовчан, Р.Г. Романова, Т.С. Горбунова [и др.]. — Москва : ИНФРА-М, 2022. — 394 с. — (Высшее образование: Бакалавриат). — DOI 10.12737/12562. - ISBN 978-5-16-009311-6. - Текст : электронный. - URL: <https://znanium.com/catalog/product/1693697>).

2. *Древин, В. Е.* Аналитическая химия и физико-химические методы анализа : лабораторный практикум для обучающихся по направлениям : «Продукты питания из растительного сырья», «Продукты питания животного происхождения», «Технология продукции и организация общественного питания» / В. Е. Древин, Л. А. Минченко, Л. В. Андрееenko. - Волгоград : ФГБОУ ВО Волгоградский ГАУ, 2019. - 88 с. - Текст : электронный. - URL: <https://znanium.com/catalog/product/1289034>). —.

ПРИЛОЖЕНИЯ

Таблица 1

Растворимость солей, кислот и оснований в воде

Катионы	Анионы											
	OH ⁻	Cl ⁻	Br ⁻	I ⁻	S ²⁻	SO ₃ ²⁻	SO ₄ ²⁻	PO ₄ ³⁻	CO ₃ ²⁻	SiO ₃ ²⁻	NO ₃ ⁻	CH ₃ COO ⁻
H ⁺		р	р	р	р	р	р	р	р	н	р	р
Na ⁺	р	р	р	р	р	р	р	р	р	р	р	р
NH ₄ ⁺	р	р	р	р	р	р	р	р	р	-	р	р
Ba ²⁺	р	р	р	р	н	н	н	н	н	н	р	р
Ca ²⁺	м	р	р	р	м	н	м	н	н	н	р	р
Mg ²⁺	н	р	р	р	м	н	р	н	н	-	р	р
Al ³⁺	н	р	р	р	-	-	р	н	-	-	р	м
Mn ²⁺	н	р	р	р	н	н	р	н	н	-	р	р
Zn ²⁺	н	р	р	р	н	н	р	н	н	-	р	р
Cr ²⁺	н	р	р	р	-	-	р	н	-	-	р	р
Fe ²⁺	н	р	р	р	н	н	р	и	н	-	р	р
Fe ³⁺	н	р	р	р	н	-	р	н	-	-	р	р
Co ²⁺	н	р	р	р	н	н	р	н	н	-	р	р
Ni ²⁺	н	р	р	р	н	н	р	н	н	-	р	р
Sn ²⁺	н	р	р	н	н	-	р	н	-	-	р	р
Pb ²⁺	н	м	м	н	н	н	н	н	н	-	р	р
Cu ²⁺	н	р	р	-	н	н	р	н	-	-	р	р
Ag ⁺	-	н	н	н	н	н	м	н	н	-	р	р
Hg ⁺	.	н	н	н	н	-	м	н	н	-	р	м
Hg ²⁺	-	р	н	н	н	-	р	н	-	-	р	р

Обозначения: р — растворимое вещество; н — нерастворимое; м — малорастворимое; «-» не существует в растворе вследствие гидролиза или не получено.

Таблица 2

Деление электролитов по силе

Сильные $\alpha \geq 30\%$	Средней силы $3\% < \alpha < 30\%$	Слабые $\alpha < 3\%$
		H ₂ O
Кислоты		
HCl, HBr, HI, HNO ₃ , H ₂ SO ₄ , HClO ₃ , HClO ₄ , HMnO ₄ , H ₂ CrO ₄	HF, HClO ₂ , H ₃ PO ₄	H ₂ S, H ₂ SO ₃ , H ₂ CO ₃ , H ₂ SiO ₃ , HCN, HNO ₂ , CH ₃ COOH, HClO, H ₃ BO ₃
Основания		
NaOH, KOH, RbOH, Ca(OH) ₂ , Sr(OH) ₂ , Ba(OH) ₂ , CsOH	LiOH, Mg(OH) ₂	NH ₄ OH, Cu(OH) ₂ , Fe(OH) ₃ и все остальные гидроксиды
Соли		
NaCl, Al ₂ (SO ₄) ₃ и многие другие с ионной кристал- лической решеткой	Различные соли в зависимости от разбавления раствора	Mg(CN) ₂ , ZnCl ₂ , HgCl ₂ , Fe(SNC) ₃ и другие соли многозарядных ионов

Таблица 3

Кислотно-щелочная классификация катионов

	Аналитическая группа					
Показатель	I	II	III	IV	V	VI
	K^+, Na^+, NH_4^+	Ag^+, Pb^{2+}, Hg_2^{2+}	$Ba^{2+}, Sr^{2+}, Ca^{2+} (Pb^{2+})$	$Al^{3+}, Cr^{3+}, Zn^{2+}, Sn^{2+}, Sn^{4+}, As^{5+}, As^{3+}$	$Mg^{2+}, Mn^{2+}, Fe^{2+}, Fe^{3+}, Bi^{3+}, Sb^{3+}, Sb^{5+}$	$Cu^{2+}, Hg^{2+}, Cd^{2+}, Co^{2+}, Ni^{2+}$
Характеристика группы	Хлориды, сульфаты и гидроксиды растворимы в воде	Хлориды не растворимы в воде и разбавленных кислотах	Сульфаты не растворимы в воде и кислотах	Гидроксиды амфотерны, растворимы в избытке щелочи	Гидроксиды не растворимы в избытке щелочи	Гидроксиды образуют растворимые аммиакаты
Групповой реагент	Не имеет	2 н раствор HCl	2 н раствор H_2SO_4	Избыток 4 н р-ра NaOH или KOH	Избыток 25%-го р-ра NH_4OH	Избыток 25%-го р-ра NH_4OH
Характер полученных соединений	Раствор K^+, Na^+, NH_4^+	Осадок $AgCl, PbCl_2, Hg_2Cl_2$	Осадок $BaSO_4, SrSO_4, CaSO_4 (PbSO_4)$	Раствор $AlO_2^-, CrO_2^-, ZnO_2^{2-}, SnO_3^{2-}, AsO_3^{2-}$	Осадок $Mg(OH)_2, Mn(OH)_2, Fe(OH)_2, Fe(OH)_3, Bi(OH)_3, HSbO_2, HSbO_3$	Раствор $[Cu(NH_3)_4]^{2+}, [Hg(NH_3)_4]^{2+}, [Cd(NH_3)_4]^{2+}, [Co(NH_3)_4]^{2+}, [Ni(NH_3)_4]^{2+}$

Таблица 4

Классификация анионов

Группа	Анионы	Групповой реагент	Характеристики группы
1	Cl^-, Br^-, I^-	$AgNO_3$ в присутствии HNO_3	Соли серебра практически не растворимы в воде и разбавленной азотной кислоте
2	$SO_4^{2-}, SO_3^{2-}, CO_3^{2-}, PO_4^{3-}, BO_2^-, B_4O_7^{2-}, AsO_3^{3-}, AsO_4^{3-}$	$BaCl_2$ в нейтральном или слабощелочном растворе	Соли бария практически не растворимы в воде
3	$NO_3^-, NO_2^-, CH_3COO^-$	Группового реагента нет	Соли бария и серебра растворимы в воде
Примечание. В учебных лабораториях работа с соединениями из мышьяка не проводится			

Классификация титриметрических методов анализа

Метод титрования, тип реакции	Подгруппы методов	Вещества, применяемые для приготовления титрантов
Кислотно-основное $\text{H}_3\text{O}^+ + \text{OH}^- = 2\text{H}_2\text{O}$	Ацидиметрия (H_3O^+) Алкалиметрия (OH^-)	HCl NaOH , Na_2CO_3
Окислительно- восстановительное $a\text{Ox}_1 + b\text{Red}_2 =$ $= a\text{Red}_1 + b\text{Ox}_2$	Перманганатометрия Иодометрия Дихроматометрия Броматометрия Иодатометрия Ванадатометрия Титанометрия Хромометрия	KMnO_4 I_2 $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ KBrO_3 KIO_3 NH_4VO_3 TiCl_3 CrCl_2
Осадительное	Аргентометрия Роданидометрия Меркурометрия	AgNO_3 NH_4CNS $\text{Hg}_2(\text{NO}_3)_2$
Комплексонометрическое	Комплексонометрия	ЭДТА

Таблица 6

Наиболее распространенные кислотно-основные индикаторы

Индикатор	Интервал значений pH перехода окраски	Показатель титрования, pT	Окраска индикатора	
			в кислой среде	в щелочной среде
Тимолфталейн	9,4 - 10,6	10	бесцветная	синяя
Фенолфталейн	8,0 - 10,0	9	-	малиновая
Феноловый красный	6,8 - 8,0	7	желтая	красная
Лакмус	5,0 - 8,0	7	красная	синяя
Метиловый красный	5,4 - 6,2	5	красная	желтая
Метиловый оранжевый	3,0 - 4,4	4	красная	желтая

Значение произведения растворимости некоторых веществ

Вещество	Произведение растворимости (ПР)
AgBr	$5,0 \cdot 10^{-13}$
Ag ₂ CO ₃	$8,7 \cdot 10^{-12}$
Ag ₂ C ₂ O ₄	$1,1 \cdot 10^{-11}$
AgCl	$1,8 \cdot 10^{-10}$
Ag ₂ CrO ₄	$1,2 \cdot 10^{-12}$
Ag ₂ Cr ₂ O ₇	$2,0 \cdot 10^{-7}$
AgI	$2,3 \cdot 10^{-16}$
Ag ₂ S	$7,2 \cdot 10^{-50}$
Al(OH) ₃	$5,7 \cdot 10^{-32}$
BaCO ₃	$4,9 \cdot 10^{-9}$
BaCrO ₄	$1,1 \cdot 10^{-10}$
BaSO ₃	$8,0 \cdot 10^{-7}$
BaSO ₄	$1,8 \cdot 10^{-10}$
Hg ₂ Cl ₂	$1,5 \cdot 10^{-18}$
HgS	$1,4 \cdot 10^{-45}$
MgF ₂	$6,4 \cdot 10^{-9}$
Mg(OH) ₂	$6,0 \cdot 10^{-10}$
Mn(OH) ₂	$2,3 \cdot 10^{-13}$
MnS	$2,5 \cdot 10^{-10}$
Ni(OH) ₂	$1,6 \cdot 10^{-14}$
NiS	$9,3 \cdot 10^{-22}$
PbI ₂	$1,1 \cdot 10^{-9}$
PbC ₂ O ₄	$7,3 \cdot 10^{-11}$
PbCl ₂	$1,7 \cdot 10^{-5}$
PbCrO ₄	$2,8 \cdot 10^{-13}$
CaCO ₃	$4,4 \cdot 10^{-9}$
CaF ₂	$4,0 \cdot 10^{-11}$
CaSO ₄	$3,7 \cdot 10^{-5}$
CaC ₂ O ₄	$2,7 \cdot 10^{-9}$
CdS	$6,5 \cdot 10^{-28}$
Co(OH) ₂	$1,6 \cdot 10^{-15}$
CoS	$1,8 \cdot 10^{-20}$
Cr(OH) ₃	$1,1 \cdot 10^{-30}$
CuCN	$3,2 \cdot 10^{-20}$
Cu(OH) ₂	$5,6 \cdot 10^{-20}$
CuS	$1,4 \cdot 10^{-36}$
Fe(OH) ₂	$7,9 \cdot 10^{-16}$
FeS	$3,4 \cdot 10^{-17}$
PbF ₂	$2,7 \cdot 10^{-8}$
PbI ₂	$8,7 \cdot 10^{-9}$
Pb(OH) ₂	$5,5 \cdot 10^{-16}$
PbS	$8,7 \cdot 10^{-29}$
PbSO ₄	$1,7 \cdot 10^{-8}$
SnS	$3,0 \cdot 10^{-28}$
SrCrO ₄	$2,7 \cdot 10^{-5}$
SrSO ₄	$2,1 \cdot 10^{-7}$
Zn(OH) ₂	$3,0 \cdot 10^{-16}$
ZnS	$7,9 \cdot 10^{-24}$

Содержание

Введение	3
Краткие указания по выполнению лабораторных работ	5
Правила техники безопасности при работе в химической лаборатории	5
Химическая посуда, используемая при проведении анализа	6
Приборы, используемые при химическом анализе	14
1. Метрологические основы аналитической химии	18
1.1. Единицы количества вещества и способы выражения концентраций	18
1.2. Выбор метода анализа	19
Контрольные вопросы и упражнения для самостоятельной работы	22
2. Качественный анализ	24
2.1. Классификация катионов	29
Лабораторная работа № 1 Реакции катионов первой и второй аналитических групп	30
Контрольные вопросы и упражнения для самостоятельной работы	33
Лабораторная работа № 2. Аналитическая задача: анализ смеси катионов первой и второй аналитических групп	34
Контрольные вопросы и упражнения для самостоятельной работы	36
Лабораторная работа №3. Реакции катионов третьей и четвертой аналитических групп	36
Контрольные вопросы и упражнения для самостоятельной работы	39
Лабораторная работа №4. Реакции катионов пятой и шестой аналитических групп	40
Контрольные вопросы и упражнения для самостоятельной работы	43
2.2. Классификация анионов	44
Лабораторная работа №5. Реакции анионов	44
Контрольные вопросы и упражнения для самостоятельной работы	47
Лабораторная работа №6. Анализ неизвестного вещества	47
Тестовые задания к разделу «Качественный анализ»	49
3. Количественный анализ	51
3.1. Гравиметрический (весовой) анализ	52
Лабораторная работа №7. Определение кристаллизационной воды в кристаллогидрате сульфата меди	54
Контрольные вопросы и упражнения для самостоятельной работы	55
3.2. Титриметрический (объемный) метод анализа	56
3.2.1 Метод нейтрализации (кисотно-основное титрование)	64
Лабораторная работа №8 Определение молярной концентрации эквивалента и титра соляной кислоты по буре	69
Лабораторная работа №9. Определение количественного содержания щелочи (KOH) в заданном растворе	71
Лабораторная работа №10. Определение общей, титруемой, кислотности плодов и овощей	72
Контрольные вопросы и упражнения для самостоятельной работы	72
Лабораторная работа №11. Определение временной (карбонатной) жесткости воды	74
Контрольные вопросы и упражнения для самостоятельной работы	75
3.2.2. Оксидиметрические (редоксиметрические) методы объемного анализа	76
Метод перманганатометрии	76
Лабораторная работа №12. Определение молярной концентрации эквивалента и титра перманганата калия по щавелевой кислоте	77

<i>Лабораторная работа №13. Определение количественного содержания железа в соли Мора</i>	78
Контрольные вопросы и упражнения для самостоятельной работы	78
Метод йодометрии	80
<i>Лабораторная работа №14. Определение содержания меди в растворе</i>	83
Контрольные вопросы и упражнения для самостоятельной работы	84
Хроматометрия	84
<i>Лабораторная работа №15. Определение содержания железа (II) в растворе</i>	86
Контрольные вопросы и упражнения для самостоятельной работы	87
3.2.3. Осадительное титрование	87
<i>Лабораторная работа №16. Определение эквивалентной концентрации и титра хлорида калия в исследуемом растворе</i>	89
Контрольные вопросы и упражнения для самостоятельной работы	90
Тиоцианатометрическое титрование	90
<i>Лабораторная работа №17. Определение содержания хлора в образце по Фольгарду</i>	92
Контрольные вопросы и упражнения для самостоятельной работы	93
Произведение растворимости	94
Контрольные вопросы и упражнения для самостоятельной работы	95
Комплексонометрическое титрование	95
<i>Лабораторная работа №18. Определение общей жесткости воды</i>	97
Контрольные вопросы и упражнения для самостоятельной работы	98
Тестовые задания к разделу «количественный анализ»	99
Заключение	103
Словарь терминов	104
Библиографический список	114
Приложения	115
Содержание	119

Составители: Бокова Татьяна Ивановна
Васильцова Ирина Васильевна

Аналитическая химия
Практикум

методическое пособие по изучению дисциплины и индивидуальной самостоятельной работы студентам очной и заочной форм обучения, обучающихся по направлениям подготовки: 19.03.03 Продукты питания животного происхождения, 19.03.04 Технология продукции и организация общественного питания

Издается в авторской редакции