

**МИНИСТЕРСТВО СЕЛЬСКОГО ХОЗЯЙСТВА
РОССИЙСКОЙ ФЕДЕРАЦИИ**

ФГБОУ ВО Пензенский ГАУ

Кафедра почвоведения, агрохимии и химии

В.А. Вихрева, Ю.В. Блинохватова

ХИМИЯ АНАЛИТИЧЕСКАЯ

Методические рекомендации для выполнения лабораторных работ
и самостоятельной работы для
студентов агрономического факультета,
обучающихся по направлению подготовки
35.03.03. Агрохимия и агропочвоведение
(уровень бакалавриата)

Пенза 2019

УДК: 631.4(075)
ББК 40.3(я7)
В 89

Рецензент – кандидат биологических наук, доцент кафедры
«Биотехнология и техносферная безопасность» ФГБОУ ВО
ПензГТУ А.А.Кузьмин.

Печатается по решению методической комиссии
агрономического факультета от 3.06. 2019 г., протокол № 11.

Вихрева, Валерия Александровна

Химия аналитическая: методические рекомендации/ В.А.
Вихрева, Ю.В. Блинохватова. – Пенза: РИО ПГАУ, 2019. – 104с.

Методические рекомендации для выполнения лабораторных работ и самостоятельной работы для студентов составлены в соответствии с Федеральным государственным образовательным стандартом высшего образования по направлению подготовки 35.03.03 Агрохимия и агропочвоведение (уровень бакалавриата).

Приведены сведения о тематике дисциплины и содержании цикла лабораторных работ по курсу аналитической химии, представлены вопросы для самопроверки.

© ФГБОУ ВО Пензенский ГАУ,
2019

© В.А. Вихрева,
Ю.В. Блинохватова, 2019

СОДЕРЖАНИЕ

ВВЕДЕНИЕ	6
1 ОСНОВНЫЕ ПРАВИЛА БЕЗОПАСНОЙ РАБОТЫ В ХИМИЧЕСКОЙ ЛАБОРАТОРИИ.....	8
1.1 Общие правила работы в лаборатории	8
1.2 Реактивы и обращение с ними	9
1.3 Первая помощь при несчастных случаях	10
1.4 Порядок подготовки и проведения лабораторной работы.....	11
1.5 Ведение рабочей тетради.....	12
2 ОСНОВЫ ТИТРИМЕТРИЧЕСКОГО АНАЛИЗА	13
2.1 Сущность метода титриметрии	13
2.2 Классификация титриметрических методов.....	15
3 РЕАКТИВЫ И ПОСУДА, ИСПОЛЬЗУЕМЫЕ В ОБЪЕМНОМ АНАЛИЗЕ.....	17
3.1 Порядок титрования.....	19
4 РАСТВОРЫ В ОБЪЕМНОМ АНАЛИЗЕ И ТЕХНИКА ИХ ПРИГОТОВЛЕНИЯ	22
5 РАСЧЕТЫ В ОБЪЕМНОМ АНАЛИЗЕ.....	26
5.1 Расчет концентраций растворов.....	26
5.2 Расчет приемлемости результатов (повторяемость).....	31
<i>Лабораторная работа №1</i>	32
<i>Лабораторная работа №2</i>	32
6 МЕТОДЫ НЕЙТРАЛИЗАЦИИ (КИСЛОТНО-ОСНОВНОГО ТИТРОВАНИЯ)	33
6.1 Сущность метода.....	33
6.2 Индикаторы метода нейтрализации.....	34
<i>Лабораторная работа №3</i>	39
<i>Лабораторная работа №4</i>	40
<i>Лабораторная работа №5</i>	40
<i>Лабораторная работа №6</i>	41
7 МЕТОДЫ ОКИСЛЕНИЯ–ВОССТАНОВЛЕНИЯ (РЕДОКСИМЕТРИЯ)	42
7.1 Сущность метода.....	42
7.2 Индикаторы метода редоксиметрии	43
7.3 Перманганатометрия.....	44
<i>Лабораторная работа №7</i>	47
<i>Лабораторная работа № 8</i>	58

7.4 Йодометрия.....	48
<i>Лабораторная работа №9</i>	51
7.5 Дихроматометрия (хроматометрия).....	51
<i>Лабораторная работа №10</i>	53
8 КОМПЛЕКСОНОМЕТРИЯ (ТРИЛОНОМЕТРИЯ).....	55
8.1 Сущность метода.....	55
8.2 Строение и свойства комплексонов.....	56
8.3 Индикаторы метода комплексонометрии.....	57
8.4 Жесткость воды и ее определение.....	58
<i>Лабораторная работа №11</i>	59
9 КАЧЕСТВЕННЫЕ РЕАКЦИИ ВАЖНЕЙШИХ КАТИОНОВ.....	62
9.1 Классификация катионов по сероводородному методу.....	62
9.2 Катионы первой группы.....	63
9.2.1 Краткая аналитическая характеристика первой группы катионов.....	64
9.2.2 Качественные реакции катионов первой аналитической Группы.....	64
9.3 Катионы второй группы.....	67
9.3.1 Краткая аналитическая характеристика второй группы катионов.....	68
9.3.2 Качественные реакции катионов второй аналитической группы.....	68
9.4 Методические указания к анализу смеси катионов второй и первой групп.....	73
9.5 Катионы третьей группы.....	75
9.5.1 Краткая аналитическая характеристика третьей группы катионов.....	76
9.5.2 Качественные реакции катионов второй аналитической группы.....	76
9.6 Методические указания к анализу смеси катионов третьей группы.....	82
9.7 Методические указания к анализу смеси катионов первой,	

второй	и	третьей
группы.....		84
10 КАЧЕСТВЕННЫЕ РЕАКЦИИ ВАЖНЕЙШИХ АНИОНОВ.....		87
10.1 Аналитическая классификация анионов.....		87
10.2 Анионы первой группы.....		87
10.2.1 Краткая аналитическая характеристика анионов первой аналитической группы.....		90
10.2.2 Качественные реакции анионов первой аналитической группы.....		90
10.3 Анионы второй группы.....		93
10.3.1 Краткая аналитическая характеристика анионов второй аналитической группы.....		95
10.3.2 Качественные реакции анионов второй аналитической группы.....		95
10.4 Анионы третьей группы.....		97
10.4.1 Краткая аналитическая характеристика анионов третьей аналитической группы.....		98
10.4.2 Качественные реакции анионов третьей аналитической группы.....		98
10.5 Методические указания к анализу смеси анионов.....		99
11 АНАЛИЗ СУХИХ ВЕЩЕСТВ.....		101
Список литературы.....		103

ВВЕДЕНИЕ

Аналитическая химия, являясь одной из общеобразовательных дисциплин, закладывает теоретические основы изучения специальных дисциплин, важнейших в системе образования естественнонаучного и сельскохозяйственного профиля.

Целью дисциплины является - формирование у студентов знаний по методам химического анализа, которые могут быть использованы ими в практической деятельности.

Задачи дисциплины:

– научить студентов выбирать оптимальный метод анализа, пользоваться современной химической терминологией в области аналитической химии;

– выработать умения использования лабораторного оборудования, химической посуды и измерительных приборов, овладение навыками математической обработки результатов анализа;

– воспитать ответственное отношение к результатам анализа, полученным при самостоятельной работе в лаборатории.

Дисциплина направлена на формирование следующих компетенций: ОПК-2, ОПК - 5.

В результате освоения компетенции ОПК-2– способность использовать основные законы естественнонаучных дисциплин в профессиональной деятельности, применять методы математического анализа и моделирования, теоретического и экспериментального исследования студенты должны:

ЗНАТЬ основные законы естественнонаучных дисциплин в профессиональной деятельности; методы теоретического и экспериментального исследования в области аналитической химии.
Код 34 (ОПК-2).

УМЕТЬ применять теоретические знания по аналитической химии для решения практических задач; использовать основные законы естественнонаучных дисциплин в профессиональной деятельности, применять методы теоретического и экспериментального исследования в области аналитической химии. Код У4 (ОПК-2).

ВЛАДЕТЬ способностью применять знания основных разделов аналитической химии в профессиональной деятельности; способностью использовать основные законы естественнонаучных дисциплин в профессиональной деятельности, применять методы теоретического и экспериментального исследования в области аналитической химии. Код В4 (ОПК-2).

В результате освоения компетенции ОПК-5– готовность проводить физический, физико-химический, химический и микробиологический анализ почв, растений, мелиорантов студенты должны:

ЗНАТЬ роль аналитической химии в жизни общества, предмет и задачи аналитической химии в почвоведении, агрохимии и экологии, основные представления о точности (правильности и прецизионности) методов и результатов анализа 32 (ОПК-5).

УМЕТЬ выбирать оптимальный метод анализа У2 (ОПК-5).

ВЛАДЕТЬ основными методиками определения качественного и количественного состава образца В2 (ОПК-5).

1. ОСНОВНЫЕ ПРАВИЛА БЕЗОПАСНОЙ РАБОТЫ В ХИМИЧЕСКОЙ ЛАБОРАТОРИИ

Лабораторные работы по курсу аналитической химии проводят в специально оборудованной химической лаборатории. Выполнение работы связано с использованием оборудования, химической посуды и реактивов, способных нанести травмы при неумелом обращении. Поэтому от студентов требуется работать аккуратно и внимательно, изучить и строго соблюдать правила безопасности, выполнение которых гарантирует безопасность при работе в лаборатории.

1.1 Общие правила работы в лаборатории

1. Работать в лаборатории только в халате, а при необходимости использовать защитные очки и резиновые перчатки.

2. Все работы с ядовитыми, летучими, неприятно пахнущими веществами, с концентрированными кислотами и щелочами, опыты с выделением вредных паров и газов, а также нагревание растворов должны проводиться в вытяжном шкафу. За ходом эксперимента следует наблюдать через стекло створки шкафа. В случае прекращения действия вентиляции все работы в вытяжных шкафах немедленно остановить.

3. Категорически запрещается проводить дополнительные, не предусмотренные занятием работы, без разрешения преподавателя.

4. Бережно относиться к оборудованию лаборатории и реактивам.

5. В лаборатории соблюдать тишину, поддерживать чистоту, порядок.

6. Лабораторный стол содержать в чистоте и порядке, не загромождать лишними предметами, в том числе портфелями и сумками.

7. Пользоваться только чистой химической посудой, не имеющей сколов, трещин; не проводить опыты в загрязненной и поврежденной посуде. Посуду следует мыть сразу же после проведения эксперимента водопроводной, а ополаскивать дистиллированной водой.

8. Аккуратно обращаться со стеклянной химической посудой. Остатки разбитой посуды убирать с помощью совка и щетки.

9. Нельзя наклоняться над сосудами при налипании растворов, нагревании жидкостей во избежание попадания брызг на лицо и одежду.

10. Не пробовать вещества на вкус.

11. При определении запаха веществ отверстие сосуда держать на расстоянии 25–30 см от себя, осторожно вдыхать воздух, направляя его плавным движением ладони от сосуда к лицу.

12. Горячие предметы необходимо брать только специальными щипцами.

13. При разбавлении кислот их приливать в воду, а не наоборот.

14. При нагревании пробирки нельзя держать ее отверстием к себе или в сторону находящихся рядом людей.

15. Запрещается курить, пить воду и принимать пищу в лаборатории.

16. Твердо знать и строго соблюдать правила обращения с концентрированными растворами кислот и щелочей, с ядовитыми и опасными веществами.

17. По окончании работы выключить из сети все электроприборы и убрать рабочее место.

18. Обо всех несчастных случаях немедленно сообщать преподавателю или лаборанту.

1.2 Реактивы и обращение с ними

1. Растворы и твердые вещества для проведения опытов необходимо брать в таком количестве и такой концентрации, как это указано в инструкции. Если нет указаний о дозировке реактивов для данного опыта, то брать их надо в возможно меньшем количестве.

2. Все склянки с растворами и сухими веществами держать закрытыми, открывать только во время употребления.

3. Не путать пробки от склянок, а также пипетки для взятия реактивов.

4. При использовании пипетки следить за тем, что бы кончик пипетки не касался внутренних стенок пробирки. В случае загрязнения пипетки промыть ее дистиллированной водой.

5. Излишек реактива не высыпать и не выливать обратно в сосуд, из которого он был взят.

6. После употребления реактива склянку ставить на место.

7. Просыпанные и пролитые реактивы необходимо сразу убрать, а стол – вымыть.

8. Нельзя пробовать вещества на вкус. Все реактивы в той или иной степени ядовиты.

9. Остатки солей серебра, а также концентрированных кислот и щелочей выливать в специальные емкости, находящиеся в вытяжных шкафах.

1.3 Первая помощь при несчастных случаях

Раны. В химических лабораториях наиболее часты ранения при порезах стеклом. В этом случае надо внимательно осмотреть

рану и удалить остатки стекла ватой, смоченной спиртом или раствором перманганата калия, очистить поверхность вокруг раны от грязи и крови. Обработать края раны йодной настойкой. Если кровь продолжает сочиться, применить кровоостанавливающее средство – раствор перекиси водорода. Наложить на рану стерильную салфетку и плотно забинтовать ее.

Термические ожоги. При небольших ожогах горячими предметами пораженный участок обработать раствором перманганата калия или 96% этилового спирта, делая примочки в течение 2–3 мин. Затем смазать обожженное место глицерином или мазью от ожогов. При сильных ожогах на пораженный участок наложить не тугую сухую повязку из стерильного бинта, а пострадавшего немедленно доставить к врачу.

Ожоги концентрированными кислотами. При попадании концентрированных кислот на руки и лицо пораженный участок немедленной промыть в течение 10–15 минут струей водопроводной воды, а затем приложить ватный тампон, смоченный 2% раствором гидрокарбоната натрия (питьевой соды).

При ожогах полости рта кислотами после промывки проточной водой необходимо несколько раз прополоскать рот раствором гидрокарбоната натрия.

При попадании капель кислоты в глаз промыть в течение 10–15 мин струей водопроводной воды, а затем 2% раствором гидрокарбоната натрия. После оказания помощи пострадавшего направить на консультацию в медицинское учреждение.

Ожоги концентрированными щелочами. При попадании растворов щелочей на кожу пораженный участок немедленно промыть в течение 10–15 мин струей водопроводной воды. А затем сделать примочку 2% раствором уксусной кислоты.

При ожогах полости рта после промывки водой следует прополоскать рот раствором уксусной кислоты.

При поражении глаз щелочами необходимо в течение 15–20 мин промыть их фонтанчиком проточной воды, а затем ополоснуть 2% раствором борной кислоты.

1.4 Порядок подготовки и проведения лабораторной работы

1. Химический анализ может повлечь тяжелые последствия при необдуманном его выполнении. Поэтому нельзя приступать к проведению анализа без серьезной предварительной подготовки.

2. Перед проведением анализа следует предварительно повторить теоретический материал соответствующей темы по учебнику и конспекту, ознакомиться с содержанием лабораторной работы, ознакомиться со свойствами используемых веществ, ознакомиться с инструкцией по эксплуатации приборов и оборудования.

3. Проверить наличие на лабораторном столе необходимого оборудования и реактивов для данной работы или опыта.

4. Соблюдать все меры предосторожности, указанные в инструкции или сообщенные преподавателем устно.

5. Проводить анализ следует строго в той последовательности, которая указана в методике анализа.

6. Работать необходимо всегда аккуратно, соблюдая максимальную осторожность.

7. Во время работы на лабораторном столе должны находиться только необходимые приборы, реактивы и рабочая тетрадь.

8. Внимательно следить за ходом опыта. В случае неудачной постановки опыта следует обратиться к преподавателю.

9. Все записи наблюдений делать сразу же после окончания опыта в рабочей тетради.

10. После окончания работы вымыть используемую посуду и привести в порядок рабочее место и оформить результаты.

1.5 Ведение рабочей тетради

К каждому лабораторному занятию студент должен готовиться заранее, используя учебник, лекционные записи и методическое пособие к лабораторным занятиям.

При проведении лабораторной работы студенты должны вести записи в специальной рабочей тетради. В рабочей тетради отмечаются:

- а) дата;
- б) номер и название опыта; в) наименование темы;
- г) краткое описание опыта; д) условия его проведения;
- е) наблюдаемые явления – изменение окраски, выпадение осадка, появление характерного запаха и т.д.

Необходимо написать уравнения, сделать необходимые расчеты и сформулировать выводы. Правильно сформулированные выводы на основе результатов опытов указывают на усвоение теоретического материала по данной теме.

2 ОСНОВЫ ТИТРИМЕТРИЧЕСКОГО АНАЛИЗА

Наибольшее значение среди химических методов анализа имеют гравиметрический и титриметрический. Эти аналитические методы называют классическими.

Гравиметрический метод анализа является наиболее старым и достаточно точным. Сущность его состоит в том, что навеску анализируемого материала переводят в раствор, осаждают нужный компонент в виде малорастворимого соединения определенного состава, отделяют осадок, освобождают его от примесей и взвешивают. Зная массу осадка, вычисляют массовую долю (%) данного компонента в веществе. Время выполнения гравиметрического анализа занимает иногда несколько часов, а то и суток.

Титриметрические методы, уступая гравиметрии по точности, отличаются высокой экспрессностью и являются наиболее распространенными в аналитической практике.

Классические методы постепенно уступают место инструментальным, которые являются высокочувствительными. Однако титриметрия и гравиметрия остаются непревзойденными по точности: относительная погрешность определения редко превышает 0,1–0,2 %, тогда как погрешность многих инструментальных методов – 2–5 %. Поэтому классические методы по-прежнему являются стандартными для оценки правильности определений.

2.1 Сущность метода титриметрии

Количественный анализ направлен на определение количественного содержания компонентов в анализируемом образце. Титриметрия (объемный анализ) относится к классическому методу количественного анализа, наряду с гравиметрией. В объемном анализе продукт реакции не выделяют и не взвешивают.

Титриметрия – метод количественного химического анализа, основанный на точном измерении объема раствора реактива точно известной концентрации, пошедшего на реакцию с определяемым веществом.

Метод предложен Гей-Люссаком в 1800 году. Он состоит в том, что к анализируемому раствору из бюретки постепенно добавляют рабочий раствор до тех пор, пока его количество не станет эквивалентным количеству определяемого вещества (рис. 1). Этот момент называют точкой эквивалентности (т.э.). Ее величина равна объему рабочего раствора, пошедшего на титрование образца (мл). Достигнув точки эквивалентности, титрование прекращают. По затраченному объему реактива и его концентрации вычисляют результаты анализа.

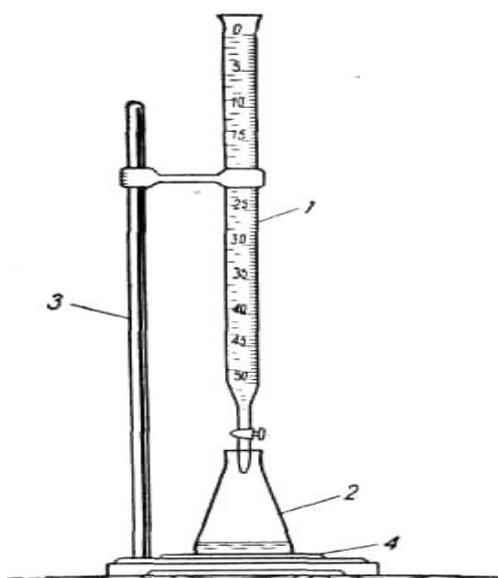


Рисунок 1 - Прибор для титрования:

- 1 – бюретка с рабочим раствором;*
- 2 – коническая колба с анализируемым раствором;*
- 3 – штатив; 4 – лист белой бумаги под колбой.*

Предположим, что определяют содержание едкого натра в его растворе. Для этого отмеривают в коническую колбу точный объем анализируемого раствора (например, 10 мл) и приливают к нему из бюретки рабочий раствор соляной кислоты.

Допустим, что в 1 мл раствора соляной кислоты содержится ее 0,002302 г (титр раствора равен 0,002302 г/мл) и до наступления точки эквивалентности ее прилили 17,50 мл. Очевидно, что на реакцию израсходовано $17,50 \times 0,002302 = 0,04029$ г HCl. Не трудно вычислить по уравнению реакции, какому количеству

едкого натра, находящегося в растворе, соответствует это количество кислоты.

Индикация точки эквивалентности основана на том, что вблизи нее наблюдается резкое изменение какого либо физического свойства системы. Это могут быть рН раствора, окислительно-восстановительный потенциал, электропроводность и т.д.

Индикатор (от лат. – указатель) – вещество, которое изменяет окраску (или люминесценцию, или выпадает в осадок) при изменении концентрации какого-либо компонента в растворе. Именно правильный выбор индикатора и гарантирует правильность определений.

2.2 Классификация титриметрических методов

Большое разнообразие титриметрических методов объясняется тем, что при определении количеств различных веществ нельзя пользоваться одной и той же химической реакцией. Выбор реакций ограничивается следующими требованиями:

1. Вещества должны реагировать строго стехиометрично.
2. Реакция должна протекать быстро и практически необратимо.
3. Посторонние вещества, присутствующие в системе, не должны мешать проведению реакции.
4. Точка эквивалентности должна фиксироваться резко и точно.

Существуют следующие виды титрования:

1. Прямое титрование – это тот случай, когда титрант непосредственно добавляют к анализируемому раствору до достижения точки эквивалентности. Этот, наиболее простой, вид титрования применим только тогда, когда титриметрическая реакция удовлетворяет всем ранее перечисленным требованиям.

Часто необходимо использовать реакции, которые не вполне удовлетворяют некоторым из этих требований, но в этих случаях приходится усложнять технику работы, т.е. использовать другие виды титрования.

2. Обратное титрование (титрование по остатку) применяют,

если реакция между титрантом и определяемым веществом протекает недостаточно быстро. Сущность его состоит в следующем.

К анализируемому раствору добавляют точно отмеренный объем рабочего раствора, взятый в заведомом избытке. После прохождения реакции остаток добавленного рабочего раствора, не вошедший в реакцию с определяемым веществом, оттитровывают вторым рабочим раствором. Получив данные об остатке, узнают объем первого рабочего раствора, вступившего в реакцию с определяемым веществом, и используют его при расчете результата анализа (йодометрическое титрование).

3. Косвенное титрование (титрование заместителя) применяют, если реакция между титрантом и определяемым веществом идет не вполне стехиометрично. Суть его в следующем.

К исследуемому раствору добавляют произвольный заведомый избыток вспомогательного вещества, который реагирует с ним стехиометрически. Продукт их реакции оттитровывают рабочим раствором (при условии, что стехиометрична и эта реакция). Поскольку количество определяемого вещества эквивалентно количеству промежуточного продукта, а оно, в свою очередь, эквивалентно количеству рабочего раствора, то и эквивалентность между определяемым веществом и титрантом также соблюдается. Это и используют в расчетах, а вспомогательное вещество в них вовсе не участвует (дихроматометрия).

По характеру реакции, лежащей в основе метода, различают следующие группы титриметрических методов анализа.

1. Метод нейтрализации (кислотно-основного титрования). В основе лежит реакция взаимодействия между ионами водорода и гидроксид-ионами.

2. Методы осаждения. Используются реакции, в результате которых определяемое вещество выпадает в осадок в виде какого-либо соединения.

3. Методы комплексообразования. В основе методов лежат реакции образования растворимых комплексных соединений.

4. Окислительно-восстановительные (редокс-методы). В основе лежат реакции с изменением степени окисления.

3 РЕАКТИВЫ И ПОСУДА, ИСПОЛЬЗУЕМЫЕ В ОБЪЕМНОМ АНАЛИЗЕ

Реактивы. В аналитической лаборатории используют дистиллированную воду. Дистиллированная вода не должна содержать растворенные соли и органические соединения.

Реактивы, выпускаемые в России, имеют различную квалификацию, которая зависит от степени чистоты: техн. (технический), ч. (чистый), ч.д.а. (чистый для анализа), х.ч. (химически чистый), о.с.ч. (особой чистоты). В анализе не допустимо применять реактивы марок ниже ч.д.а., а во многих анализах – марки х.ч. Как правило, степень чистоты реактива указывается в методике, по которой проводят анализ. Особое место в аналитической лаборатории занимают стандарты (ГСО – государственные стандартные образцы различного состава с определенным точно известным содержанием компонента). Эти образцы представляют собой запаянные ампулы или флаконы, содержащие растворы определяемого компонента с точно известной концентрацией. Кроме того, в лаборатории часто пользуются стандарт-титрами (фиксаналами) для приготовления рабочих растворов с точно известной концентрацией.

Лабораторная посуда. Применяемая в лаборатории химическая посуда может быть разделена на ряд групп.

По назначению посуду можно разделить на посуду общего назначения, специального назначения и мерную.

К группе общего назначения относят те предметы, которые всегда должны быть в лаборатории и без которых нельзя провести большинство работ. К ним относятся химические пробирки, воронки, стаканы, плоскодонные и конические колбы и т.д. (рис. 2).

К группе специального назначения относятся те предметы, которые используются для какой-либо одной цели, например, ареометры, приборы для определения температуры плавления и т.д.

К мерной посуде относятся мерные цилиндры, пипетки, бюретки, мерные колбы, которые используют для точного отмеривания объема растворов (рис. 3).

По материалу посуду делят на посуду из простого и кварцевого стекла.



Рисунок 2 – Лабораторная посуда общего назначения

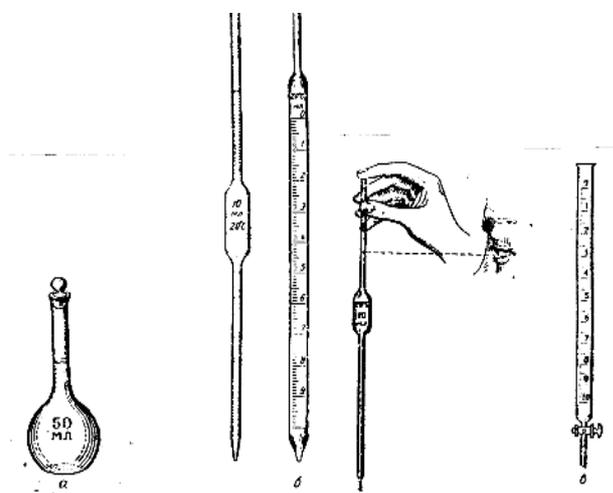


Рисунок 3 – Мерная посуда

Мерная посуда (мерные колбы, пипетки, бюретки) отличается от обычной наличием круговой метки на горлышке, указывающей точный объем раствора. Эта посуда проверяется (калибруется) на

соответствие ее объема, указанному на клейме. Без калибровки можно использовать только посуду российского производства, на которой проставлен № ГОСТа.

3.1 Порядок титрования

Из измерительной посуды в объемном анализе наиболее употребительны бюретки, пипетки и мерные колбы. Рассмотрим основные правила пользования этой посудой.

Бюретки служат для отсчета объемов рабочего раствора, израсходованного на титрование. Большие деления нанесены на них через каждый миллилитр, а малые через 0,1 мл. Наиболее употребительны бюретки с резиновым затвором.

Правильное определение точки эквивалентности при титровании зависит не только от выбора индикатора, но и от порядка титрования.

По методу нейтрализации титрование производят «от кислоты к щелочи», т.е. путем приливания к кислоте щелочи из бюретки, или наоборот, «от щелочи к кислоте». При этом выбор индикатора не безразличен. Например, если, титруя «от кислоты к щелочи», воспользоваться метиловым оранжевым (или метиловым красным), то розовая окраска индикатора от избыточной капли щелочи должна перейти в желтую. Но такое изменение окраски гораздо хуже улавливается глазом, чем переход ее из желтой в розовую. Поэтому с метиловым оранжевым (или метиловым красным) титруют «от щелочи к кислоте». С фенолфталеином удобнее титровать «от кислоты к щелочи», так как при этом бесцветный раствор становится малиновым.

Иногда для лучшего определения точки эквивалентности титрование производят с так называемым «свидетелем». В запасную коническую колбу (или стакан) наливают дистиллированную воду в количестве, приблизительно равном объему жидкости, получающейся в конце титрования. Прибавляют к воде столько же капель индикатора, в данном случае метилового оранжевого, сколько их будет взято для титрования, и приливают из бюретки 1–2 капли кислоты, вызывающей слабое порозовение раствора. Приготовленный таким образом «свидетель» используют в качестве образца при титровании, добиваясь, чтобы окраска

анализируемого раствора и «свидетеля» была одинакова. Наконец, правильное определение точки эквивалентности зависит от количества прибавленного индикатора. Для установления момента эквивалентности имеет значение не столько яркость окраски раствора, сколько четкость ее изменения.

Опытным путем найдено, что на 10–15 мл анализируемого раствора следует брать одну каплю индикатора, а на 25 мл – не более двух капель.

Таким образом, результат объемного определения зависит не только от выбора индикатора, но также от взятого количества его и от принятого порядка титрования.

Прежде чем воспользоваться бюреткой, ее промывают дистиллированной водой, добиваясь, чтобы жидкость стекала со стенок равномерно, не оставляя капель. Затем бюретку 2–3 раза ополаскивают раствором, которым будут титровать.

С помощью воронки бюретку наполняют раствором выше нулевого деления, заполняют оттянутую трубку, следя, чтобы в ней не оставалось воздуха. После этого обязательно убирают воронку и, выпуская лишний раствор, устанавливают нижний мениск его на нулевом делении. Объем раствора, затраченный на титрование, определяют по изменению положения мениска. Отсчеты объема делают с точностью до сотых долей миллилитра. Глаз при отсчете следует держать точно на уровне жидкости.

Необходимо помнить, что одни жидкости имеют нижний мениск, а другие – верхний (рис. 4).

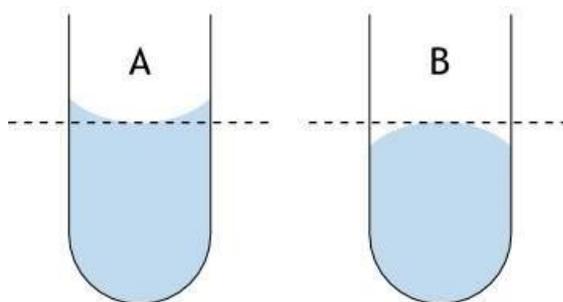


Рисунок 4 – Нижний (А) и верхний (В) мениск

Для получения четкого мениска позади бюретки помещают лист белой бумаги. Благодаря этому голубовато-зеленый мениск выступает явственнее, а отсвет его исчезает вовсе и не мешает выполнению отсчета.

Производя титрование, соблюдают следующие правила:

1. Каждое титрование начинают с нулевого деления шкалы, так как при этом лучше всего компенсируются погрешности калибрования бюретки.

2. Выпускают раствор из бюретки не очень быстро (не быстрее 3–4 капель в секунду). Иначе он не будет вовремя стекать со стенок и отсчет окажется неверным.

3. Объем расходуемого на титрование раствора не должен превышать емкости одной бюретки. Вторичное наполнение ее раствором и повторный отсчет объема сильно снижают точность определения.

В нерабочее время бюретку наполняют водой и закрывают чистой пробиркой, предотвращающей попадание пыли.

Пипетками отмеривают и переносят определенные объемы жидкости из одного сосуда в другой. Обыкновенная пипетка имеет вид стеклянной трубки с цилиндрическим расширением посередине. Иногда применяют также измерительные пипетки, которые, подобно бюреткам, снабжены градуировкой.

Перед употреблением пипетку моют обычным способом, промывают дистиллированной водой и обязательно ополаскивают тем же раствором, который будут отмеривать. Иначе оставшаяся в пипетке вода разбавит отмериваемый для титрования раствор и концентрация его изменится. Наполняют пипетку, засасывая в нее раствор с помощью резиновой груши.

Опорожняют пипетку всегда одним и тем же способом; наполненную пипетку переносят в колбу для титрования и, держа почти вертикально, прислоняют ее к стенке. Открыв верхнее отверстие, дают раствору стечь, ждут еще примерно 15 секунд и вынимают пипетку.

Ни в коем случае не следует выдувать или вытряхивать последние капли жидкости из пипетки. При калибровании пипетки метку наносят с учетом того, что при свободном истечении жидкости немного ее остается на стенках.

В мерных колбах готовят титрованные или

анализируемые растворы. Обычно навеску вещества количественно переносят в мерную колбу, растворяют и разбавляют водой до определенного объема, ограниченного круговой меткой на горлышке. Чаще других употребляют колбы емкостью 100, 250, 500 и 1000 мл.

Перед употреблением колба должна быть пропарена и вымыта. Наполняют ее сначала через стеклянную воронку, а в конце воронку убирают и осторожно, по каплям, прибавляют из пипетки воду, пока нижний край мениска жидкости не коснется черты. Если по ошибке уровень жидкости поднимется выше черты, то нужно начать работу снова.

Мерные цилиндры и мензурки используют только для приблизительного отмеривания растворов, так как большой диаметр их снижает точность отсчета. Например, если для пипеток ошибка в определении объема не превышает 0,02–0,03 мл, то для мерных цилиндров она достигает 0,2–0,3 мл.

4 РАСТВОРЫ В ОБЪЕМНОМ АНАЛИЗЕ И ТЕХНИКА ИХ ПРИГОТОВЛЕНИЯ

Каким бы методом ни производилось объемно-аналитическое определение, при этом всегда необходимы:

- 1) рабочий раствор (титрант);
- 2) подходящий индикатор;
- 3) точное измерение объемов реагирующих веществ.

Рабочим раствором называется раствор реагента точно известной концентрации, который добавляют из бюретки в титровальную колбу. Концентрация этого раствора должна быть точно известна и не изменяться в течение длительного времени. Такие растворы можно приготовить несколькими способами:

- 1) из исходных веществ (первичных стандартов);
- 2) из остальных веществ, не относящихся к исходным.

Из исходных веществ готовят раствор с непосредственно рассчитанной, точно известной концентрацией (титром раствора). Такие растворы называют титрованными приготовленными или стандартными.

В качестве исходных используют вещества, отвечающие следующим основным требованиям:

- 1) вещество должно быть химически чистым;

2) состав вещества должен точно соответствовать химической формуле;

3) вещество должно быть устойчиво как в твердом состоянии, так и в растворе и сравнительно хорошо растворяться.

4) желательна возможно большая молярная масса эквивалента (при этом снижается погрешность при взятии навески, т.к. величина этой навески больше);

5) вещество должно быть легкодоступным и недорогим.

К исходным веществам относят, например, щавелевую кислоту $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, буру $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$ и др.

Для приготовления стандартного раствора рассчитанную навеску исходного вещества (m) берут на аналитических весах (рис. 5) и растворяют в мерной колбе соответствующего объема (V_k).

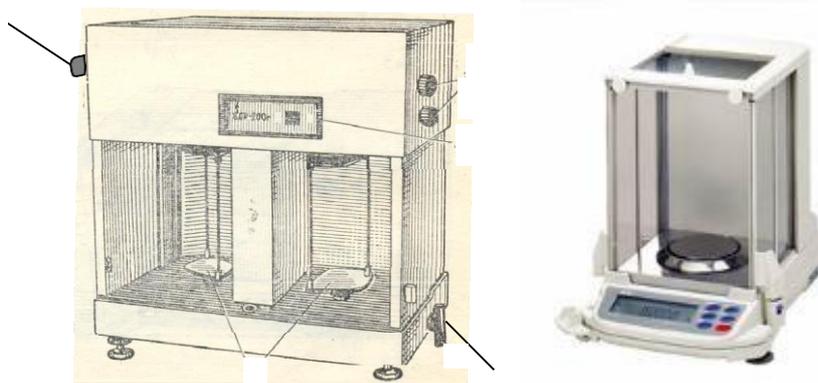


Рисунок 5 – Весы аналитические

Титр раствора исходного вещества вычисляют по формуле:

$$T = \frac{m}{V_k} \quad (1)$$

Для чего же нужны титрованные приготовленные или стандартные растворы? В основном их используют для установления точного значения концентрации рабочих растворов приблизительно заданной концентрации (титрованные установленные, стандартизированные, растворы-титранты), которые готовят из веществ, относящихся ко второму типу, не отвечающих требованиям,

предъявляемым к исходным. Например: NaOH, HCl, KMnO₄ и др. Эти вещества поглощают из воздуха различные компоненты (воду, углекислый газ и др.), изменяя при этом свой химический состав, неудобны для взвешивания или частично улетучиваются из растворов. Приготовить раствор по точной навеске из них невозможно.

Рассчитанную навеску веществ второго типа берут с меньшей точностью на технических весах (рис. 6) и растворяют в стакане в соответствующем количестве воды, отмеренном цилиндром.

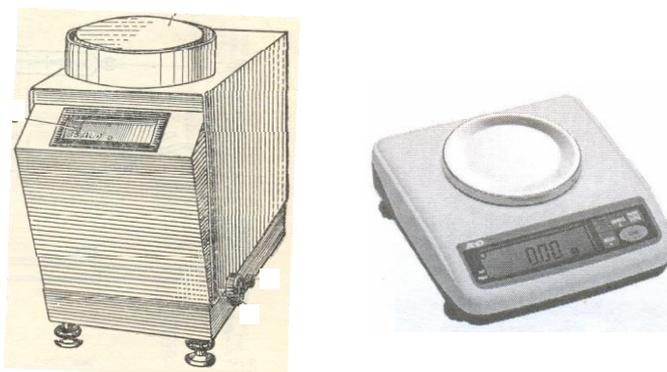


Рисунок 6 – Весы технические

Точную нормальную концентрацию стандартизированных рабочих растворов нельзя непосредственно рассчитать. Ее устанавливают экспериментально при помощи стандартных растворов исходных веществ методом титрования.

В практике работы агрохимических и зоотехнических лабораторий стандартные растворы различных веществ часто готовят из фиксаналов (стандарт-титров), изготавливаемых промышленным способом. Они представляют собой запаянные ампулы, содержащие точно отмеренное количество данного вещества, необходимое для приготовления 1 л 0,1 Н или 0,01 Н раствора.

Фиксаналы продаются в коробках, содержащих 10 ампул. На каждой ампуле имеется надпись, указывающая, какое вещество или раствор находится в ампуле, и нормальную концентрацию получаемого из фиксанала раствора.

Для приготовления точного раствора вначале теплой водой смывают надпись на ампуле и хорошо обтирают ее. В мерную

колбу емкостью 1 л вставляют воронку с вложенным в нее стеклянным бойком (обычно прилагается к каждой коробке фиксанала), острый конец которого должен быть обращен вверх.

Когда боек будет правильно уложен в воронке (рис. 7), ампуле с фиксаналом дают свободно падать так, чтобы тонкое дно ампулы разбилось при ударе об острый конец бойка. После этого пробивают верхнее или боковое углубление ампулы и дают содержимому вытечь. Затем, не изменяя положения ампулы, ее тщательно промывают дистиллированной водой.



*Рисунок 7 – Приготовление растворов из фиксанала
1 – ампула; 2 – стеклянный боек; 3 – остроконечная стеклянная палочка для пробивания ампулы; 4 – воронка; 5 – мерная колба.*

Промыв ампулу, ее удаляют, а раствор доливают дистиллированной водой до метки, закрывают колбу пробкой и, придерживая пробку, переворачивают с целью перемешивания раствора.

Кроме жидких фиксаналов, имеются и сухие. При приготовлении из них растворов ампулу вскрывают так же, как описано выше. Нужно лишь заботиться о том, чтобы воронка была совершенно сухой. Когда ампула будет разбита, все содержимое ее осторожным встряхиванием высыпают через воронку в колбу, ампулу промывают дистиллированной водой. Затем, прибавив необходимое количество дистиллированной воды, полностью растворяют вещество, только после этого доводят раствор до метки и тщательно перемешивают, переворачивая колбу.

5 РАСЧЕТЫ В ОБЪЕМНОМ АНАЛИЗЕ

5.1 Расчет концентраций растворов

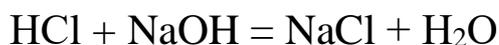
Способы выражения и расчет концентраций растворов уже изучались в курсе неорганической химии. В объемном анализе используют главным образом нормальные растворы.

Нормальность показывает число грамм-эквивалентов растворенного вещества, содержащееся в 1 л раствора. Так, однонормальные (1 Н) растворы содержат 1 г-экв растворенного вещества в литре, полунормальные (0,5 Н) – 0,5 г-экв, децинормальные (0,1 Н) – 0,1 г-экв, сантинормальные (0,01 Н) – 0,01 г-экв, миллинормальные (0,001 Н) – 0,001 г-экв в 1 л. Нормальность, кроме того, показывает и число миллиграмм-эквивалентов растворенного вещества в 1 мл раствора. Например, 1 Н раствор содержит 1 мг-экв, а 0,5 Н раствор – 0,5 мг-экв. растворенного вещества в 1 мл.

Для титрования чаще всего используют 0,1 Н и 0,02 Н растворы; 1 Н и 0,5 Н растворы мало пригодны для этих целей как слишком концентрированные.

Приготовление нормальных растворов требует умения вычислять грамм-эквиваленты кислоты, основания или соли.

Расчет грамм-эквивалента вещества. Под грамм-эквивалентом вещества понимают количество граммов его, химически равноценное (т.е. эквивалентное) одному грамм-атому или грамм иону водорода в данной реакции. Например, из уравнения

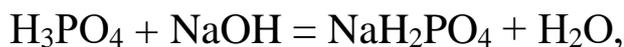


видно, что одна грамм-молекула HCl участвует в реакции одним грамм-ионом H^+ , взаимодействующим с ионом OH^- . Очевидно, в этом случае грамм-эквивалент HCl равен ее грамм-молекуле и составляет 36,5 г.

Однако в различных реакциях количество граммов вещества, соответствующее 1 грамм-атому водорода может отличаться.

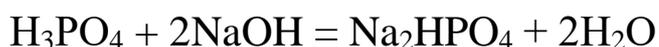
Например, молекулы многоосновных кислот могут участвовать в реакциях как всеми водородными ионами, так и частью их. Поэтому грамм-эквиваленты таких кислот могут быть различны.

Так, каждая молекула ортофосфорной кислоты H_3PO_4 , участвуя в реакции



отдает только один ион H^+ и грамм-эквивалент ее равен грамм-молекуле (98,0 г).

В реакции



каждая грамм-молекула кислоты соответствует уже двум грамм-ионам водорода, поэтому грамм-эквивалент ее равен $1/2$ грамм-молекулы, т.е. $98 : 2 = 49,0$ г.

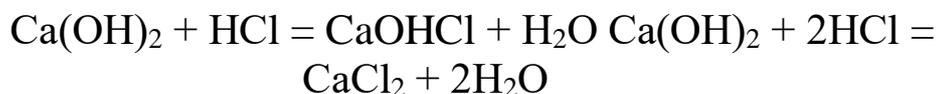
Наконец, молекула H_3PO_4 может участвовать в реакции и тремя ионами водорода:



Понятно, что в этой реакции грамм-молекула H_3PO_4 равноценна трем грамм-ионам H^+ и грамм-эквивалент кислоты равен $98 : 3 = 32,67$ г.

То есть при вычислении грамм-эквивалента кислоты ее молярную массу необходимо делить на число ионов водорода, участвующих в реакции.

Грамм-эквиваленты оснований также зависят от характера реакции. Вычисляя грамм-эквивалент основания, обычно делят грамм-молекулу его на число ионов OH^- , участвующих в реакции, так как один грамм-ион OH^- эквивалентен одному грамм-иону H^+ . Поэтому исходя из уравнений

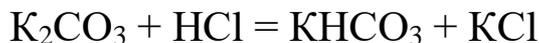


можно заключить, что в первом случае грамм-эквивалент равен грамм-молекуле, а во втором – $1/2$ грамм-молекулы гидроокиси кальция Ca(OH)_2 .

При вычислении грамм-эквивалентов солей в реакциях обмена обычно делят грамм-молекулу их на произведение числа ионов металла в молекуле и на его валентность. Однако это правило применяют с учетом поведения соли в реакции. Например, в реакции



молекула карбоната калия K_2CO_3 взаимодействует с двумя ионами H^+ и, следовательно, грамм-эквивалент равен $1/2$ грамм-молекулы поташа. Но в реакции



молекула K_2CO_3 равноценна одному иону H^+ и грамм-эквивалент равен грамм-молекуле K_2CO_3 .

Следовательно, в отличие от грамм-молекулы, грамм-эквивалент кислоты, основания или соли не является постоянным числом, а зависит от реакции, в которой участвует вещество.

Основные расчетные формулы титриметрии. Растворы одинаковой, нормальной концентрации реагируют между собой в одинаковых объемах.

Растворы различной, нормальной концентрации (H_1 и H_2) реагируют в объемах обратно пропорциональных этим концентрациям (V_1 и V_2). Это соотношение является важнейшей формулой объемного анализа.

$$\frac{V_1}{V_2} = \frac{H_2}{H_1}, \quad (2)$$

отсюда $V_1 \times H_1 = V_2 \times H_2 \quad (3)$

Титром растворов (T) называют количество граммов растворенного вещества, содержащихся в одном миллилитре раствора (формула 1).

Титр нормального раствора (T_H), в литре которого растворена одна эквивалентная масса вещества, равен тысячной доле эквивалентной массы.

$$T_H = \frac{\mathcal{E}_m}{1000} \quad (4)$$

Между нормальной концентрацией раствора и его титром существует следующая математическая зависимость:

$$H = \frac{T}{T_H} = \frac{T \times 1000}{\mathcal{E}_m} \quad (5)$$

Расчет навески (m) для приготовления раствора определенной нормальности (H) и объема (V_l) производится по формуле:

$$m = V_l \times H \times \text{Э}m \quad (6)$$

Имея стандартизированный рабочий раствор, можно при помощи титрования исследуемого раствора определить нормальную концентрацию и титр этого раствора, количество граммов исследуемого вещества и процентное содержание его в заданном объеме.

Нормальную концентрацию исследуемого раствора вычисляют по формуле (3), которую для данного случая можно записать

$$H_{\text{иссл}} = \frac{H_{\text{раб}} \times V_{\text{раб}}}{V_{\text{иссл}}} \quad (7)$$

Титр исследуемого раствора рассчитывают по формуле (5), которая приобретает следующий вид:

$$T_{\text{иссл}} = H_{\text{иссл}} \times T_{\text{н иссл}} \quad (8)$$

После подстановки значения $H_{\text{иссл}}$ из формулы (7) и замены $T_{\text{н иссл}}$ по формуле (4) через эквивалентную массу получим:

$$T_{\text{иссл.}} = \frac{H_{\text{раб}} \times V_{\text{раб}} \times \text{Э}m_{\text{иссл}}}{V_{\text{иссл}} \times 1000} \quad (9)$$

Величина $T_{\text{иссл}}$ показывает количество граммов исследуемого вещества в 1 мл раствора.

Если вещество растворено в мерной колбе объемом V_k , то общее количество граммов вещества в этом объеме m_k будет, очевидно в V_k раз больше, чем титр $T_{\text{иссл}}$:

$$m_k = T_{\text{иссл}} \times V_k \quad (10)$$

После подстановки значения $T_{\text{иссл}}$ из формулы (9) формула (10) приобретает вид:

$$m_k = \frac{V_{\text{раб.}} \times H_{\text{раб.}} \times \text{Э}m_{\text{иссл.}} \times V_k}{V_{\text{иссл.}} \times 1000}, \quad (11)$$

Если исходная навеска m содержит m_x граммов вещества, то процентное содержание исследуемого вещества ($W \%$) в ней можно определить из формул:

$$W \% = \frac{m_x}{m} \times 100 \quad (12)$$

Подставив значение m_x из формулы (11) получим:

$$W \% = \frac{V_{раб.} \times H_{раб.} \times \mathcal{E}m_{иссл.} \times V_k \times 100}{V_{иссл.} \times 1000 \times m},$$

где $W\%$ – процентное содержание исследуемого вещества в исходной навеске (если навеска дана в граммах определяются весовые проценты, если в миллилитрах – объемные); $V_{раб.}$ – объем рабочего раствора, израсходованного из бюретки на титрование, мл; $H_{раб.}$ – нормальность рабочего раствора гр-экв/литр; $V_{иссл.}$ – объем титруемого исследуемого раствора, мл; $\mathcal{E}m_{иссл.}$ – эквивалентная масса исследуемого вещества, гр-экв/моль; V_k – объем мерной колбы, в которой растворялась навеска, мл; m – исходная навеска вещества, г или мл.

После сокращения формула примет вид:

$$W\% = \frac{V_{раб.} \times H_{раб.} \times \mathcal{E}m_{иссл.} \times V_k}{V_{иссл.} \times m \times 10} \quad (13)$$

5.2 Расчет приемлемости результатов (повторяемость)

Титрование каждого раствора проводят минимум два раза, фиксируя количество рабочего раствора, пошедшего на титрование. За результат измерений принимают среднее арифметическое значение результатов двух параллельных определений, если выполняется условие приемлемости:

$$|C_1 - C_2| \leq d_{\text{абс}}, \quad (14)$$

где C_1 и C_2 – результаты параллельных определений, мл; $d_{\text{абс}}$ – абсолютное значение предела повторяемости, мл.

Абсолютное значение предела повторяемости рассчитывается по формуле

$$d_{\text{абс}} = 0,01 \cdot d \cdot C_{\text{ср}}, \quad (15)$$

где $C_{\text{ср}}$ – среднее арифметическое значение двух результатов измерений, мл; d – относительное значение предела повторяемости, %.

Относительное значение предела повторяемости устанавливается методикой выполнения измерений. Для лабораторных работ, рассмотренных в данном методическом указании $d = 7\%$.

Если условие приемлемости (14) не выполняется, то получают еще 1-2 результата. В этом случае за результат измерений принимают среднее арифметическое значение результатов всех определений, если выполняется следующее условие:

$$|C_{\text{max}} - C_{\text{min}}| \leq CR_{0,95}, \quad (16)$$

где C_{max} и C_{min} – максимальное и минимальное значение из полученных результатов, мл; $CR_{0,95}$ – значение критического диапазона в мл для уровня вероятности $P = 0,95$, мл.

$$CR_{0,95} = 0,013 \cdot d \cdot C_{\text{ср}'}, \quad (17)$$

где $C_{\text{ср}'}$ – среднее арифметическое значение всех результатов измерений, мл.

Если условие (16) не выполняется, выясняют причины получения ошибочных значений, устраняют их и повторяют выполнение измерений.

Лабораторная работа 1
Приготовление раствора исходного вещества
на примере щавелевой кислоты

Цель работы - приготовить раствор щавелевой кислоты заданной концентрации.

Техника работы. Пользуясь формулой 6, рассчитать навеску щавелевой кислоты, необходимую для приготовления 100 мл 0,1 Н раствора (навеску взять в бюксе на аналитических весах, с точностью до 0,2 г; допускается отклонение от рассчитанной в пределах – 0,05 г). Перенести навеску количественно через воронку в мерную колбу емкостью 100 мл, растворить в 20–30 мл дистиллированной воды при непрерывном взбалтывании и довести до метки дистиллированной водой (последние несколько капель прилить из пипетки). Колбу закрыть резиновой пробкой, раствор тщательно перемешать и перелить в нумерованную склянку. Номер склянки записать в тетради.

Рассчитать титр приготовленного раствора по формуле (1) и нормальную концентрацию по формуле (5).

Лабораторная работа 2
Приготовление рабочего раствора едкого натра

Цель работы - приготовить раствор едкого натра заданной концентрации.

Техника работы. Пользуясь формулой 6, рассчитать навеску едкого натра, необходимую для приготовления 200 мл 0,1 Н раствора. Навеску взять на часовом стекле на технических весах. Отмерить цилиндром 200 мл дистиллированной воды. Навеску смыть частью этой воды в стакан емкостью 300 мл, растворить в 30–50 мл воды, после чего вылить всю оставшуюся воду. Раствор перемешать и перелить в пронумерованную склянку на 250 мл, номер склянки записать. Оба раствора сохранить до следующего

занятия.

Вопросы для самопроверки

1. Что такое титрование? Дайте определение понятиям точка эквивалентности, конечная точка титрования?

2. Какие способы выражения концентраций вам известны? Что такое эквивалент, молярная масса эквивалента, титр, титр по определяемому веществу? Какова масса HNO_3 , содержащаяся в 500 мл раствора, если титр его равен 0,006300г/мл?

3. Рассчитайте титры в: 0,2 Н растворе H_2SO_4 ; 0,05 Н растворе H_3PO_4 ; 0,1 Н растворе $\text{Ba}(\text{OH})_2$.

4. Какова нормальность раствора $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, полученного растворением 1,7334 г ее в мерной колбе вместимостью 250 мл.

5. Какие вещества относят к исходным? Что такое стандартные и стандартизированные растворы?

6. Какие титрованные растворы называются приготовленными, а какие установленными?

6 МЕТОДЫ НЕЙТРАЛИЗАЦИИ (КИСЛОТНО-ОСНОВНОГО ТИТРОВАНИЯ)

6.1 Сущность метода

К методу нейтрализации (кислотно-основного титрования) относят определения, которые основаны на реакции взаимодействия кислот и оснований с образованием малодиссоциирующих молекул воды:



Так как реакция нейтрализации не сопровождается каким-либо внешним эффектом, точку эквивалентности определяют по изменению окраски индикатора, который добавляют в титруемый раствор (фенолфталеина, метилоранжа и др.).

Методы нейтрализации подразделяются на алкалиметрию и

ацидиметрию.

В методе алкаиметрического титрования в качестве растворов – титрантов (рабочих растворов) применяют сильные основания NaOH и KOH. Методом алкаиметрии определяют сильные и слабые кислоты, соли слабых оснований и органических соединений, обладающих кислыми свойствами. Для установки титра щелочей используют щавелевую кислоту $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, янтарную кислоту $\text{H}_2\text{C}_4\text{H}_4\text{O}_4$, бензойную кислоту $\text{C}_6\text{H}_5\text{COOH}$ и др.

Ацидиметрия – это определение количественного содержания сильных и слабых оснований, солей слабых кислот и органических соединений, обладающих основными свойствами при помощи титрованных растворов кислот.

В методе ацидиметрии в качестве рабочих растворов применяют сильные кислоты HCl и H_2SO_4 . В качестве исходных (стандартных) веществ при установке точной концентрации кислот используют тетраборат натрия $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$ (бура) или безводный карбонат натрия Na_2CO_3 .

Поскольку точность титриметрических методов анализа в основном определяется точностью индикации точки эквивалентности, обратимся к рассмотрению принципа работы кислотно-основных индикаторов.

6.2 Индикаторы метода нейтрализации

Кислотно-основные (pH-индикаторы) – это органические вещества сложного состава (рис. 8), изменяющие свою окраску в зависимости от pH раствора.

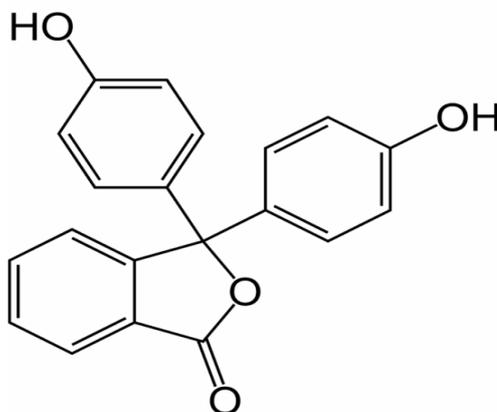
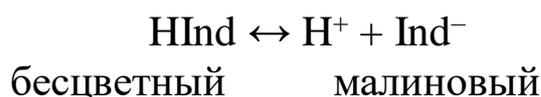


Рисунок 8 – Формула фенолфталеина.

Окраска кислотно-основных индикаторов связана с наличием в их молекулах особых носителей цветности, так называемых хромофорных группировок – групп атомов с сопряженными двойными связями. Эти группировки при изменении реакции среды могут либо появляться и исчезать (у одноцветных индикаторов – фенолфталеин), либо превращаться друг в друга (у двуцветных индикаторов – метилового оранжевого, метилового красного и др.).

По природе рН-индикаторы являются слабыми органическими электролитами – кислотами или основаниями. Использование этих веществ в качестве индикаторов основано на том, что их молекулы и ионы имеют различную окраску.

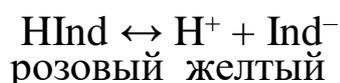
Диссоциация индикатора фенолфталеина, являющегося слабой кислотой HInd, может быть выражена уравнением:



Процесс диссоциации обратим, поэтому в кислой среде за счет избытка ионов водорода равновесие диссоциации смещено резко влево, индикатор находится в недиссоциированном состоянии, раствор кислоты при прибавлении индикатора остается бесцветным. В процессе титрования гидроксид-ионы прибавляемой щелочи сначала нейтрализуют ионы водорода кислоты исследуемого (или исходного) раствора. Поэтому в процессе титрования при тщательном перемешивании раствора окраска его не изменяется.

Когда же достигается точка эквивалентности, одна лишняя капля щелочи связывает ионы водорода индикатора и равновесие его диссоциации сдвигается вправо. При этом увеличивается количество свободных анионов индикатора, раствор приобретает бледно-малиновый цвет.

Аналогичен и механизм действия метилоранжа, у которого недиссоциированные молекулы имеют розовую окраску, а ионы – желтую.



Титруя с разными индикаторами, титрование заканчивают при различных значениях рН. Этот интервал значений рН

определяет *область перехода индикатора (интервал перехода)*.

Очень важным является вопрос правильного выбора индикатора. Например, используя таблицу (1) – интервалы перехода окраски индикатора – можно оценить правильность выбора.

Выбор индикатора. Основное требование, которым руководствуются при выборе индикатора, заключается в том, что интервал рН, в котором меняется окраска индикатора, должен лежать по возможности ближе к рН раствора в точке эквивалентности. Поэтому для выбора индикатора необходимо установить значение рН в точке эквивалентности.

Таблица 1 – Интервалы перехода окраски некоторых кислотно-основных индикаторов

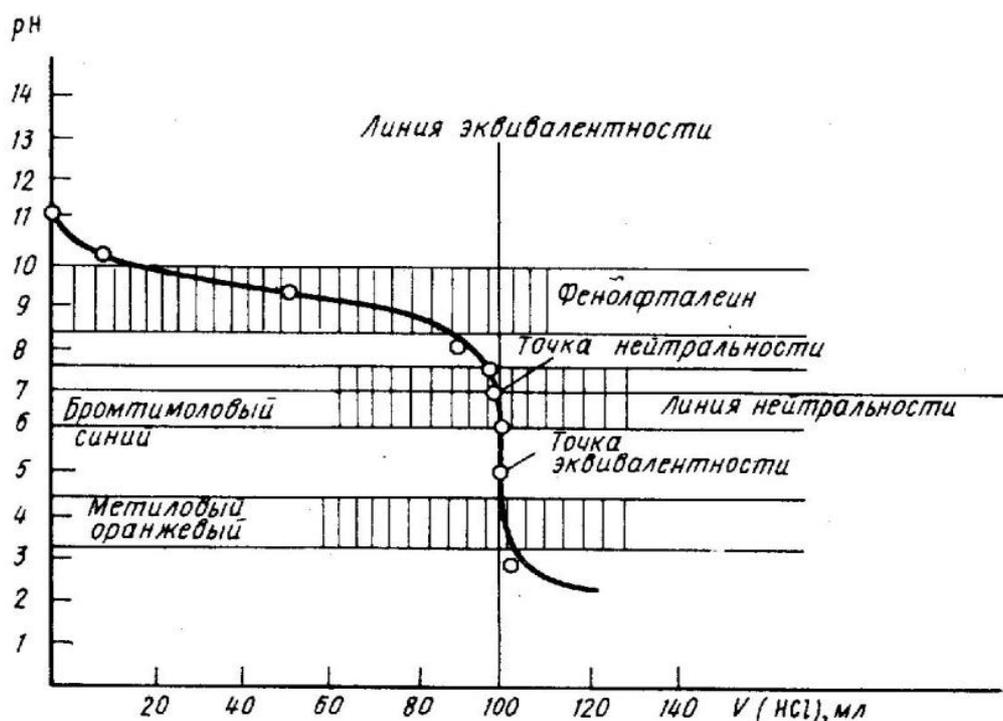
Индикатор	Интервал перехода индикатора, рН	Окраска индикатора		
		Кислотная форма	В области перехода	Щелочная форма
Метиловый красный	4,2-6,3	Красная	Оранжевая	Желтая
Бромтимоловый синий	6-7,6	Желтая	Зеленая	Синяя
Фенолфталеин	8-9,8	Бесцветная	Розовая	Малиновая

Из имеющихся индикаторов подбирают такой, у которого численное значение рН возможно меньше отличается от рН титруемого раствора в точке эквивалентности.

Рассмотрим наиболее часто встречающиеся случаи титрования. Обычно при титровании методом нейтрализации в качестве рабочих растворов применяют растворы сильных кислот и сильных оснований.

Титрование сильной кислоты сильным основанием или титрование сильной щелочи сильной кислотой. Рассмотрим случай титрования соляной кислоты едким натром или титрование едкого натра соляной кислотой. В точке эквивалентности в титруемом растворе находится соль NaCl, образованная сильной кислотой и сильным основанием. Такие соли, как известно, не

подвергаются гидролизу, поэтому рН раствора в точке эквивалентности равен 7 (рис. 9). Очевидно, что при титровании сильной кислоты сильным основанием, или наоборот, следовало бы применять такой индикатор, рН которого равен 7 (например, нейтральный красный). Однако в подобных случаях можно применять также индикаторы, изменяющие свою окраску в пределах рН от 4 до 10, так как при их использовании



погрешность титрования не превышает 0,125 %.

Рисунок 9 – Титрование сильной кислоты сильным основанием

Титрование слабой кислоты сильным основанием. Титруем уксусную кислоту гидроксидом натрия ($\text{CH}_3\text{COOH} + \text{NaOH}$). В точке эквивалентности в титруемом растворе присутствует соль CH_3COONa , образованная слабой кислотой и сильным основанием. В результате гидролиза соли раствор имеет щелочную реакцию. Титрование в этом случае следует закончить при щелочной реакции раствора (рН больше 7). Поэтому при титровании слабой кислоты сильной щелочью необходимо применять индикаторы, которые меняют окраску при $\text{pH} > 7$. Таким индикатором является, например, фенолфталеин (рис. 10).

Титрование слабого основания сильной кислотой. Допустим,

что титруют гидроксид аммония соляной кислотой ($\text{NH}_4\text{OH} + \text{HCl}$). В точке эквивалентности в растворе находится соль NH_4Cl , образованная сильной кислотой и слабым основанием. Вследствие гидролиза соли реакция раствора в точке эквивалентности кислая. Поэтому в подобных случаях можно применять только те индикаторы, которые меняют окраску при рН меньше 7 (рис. 11).

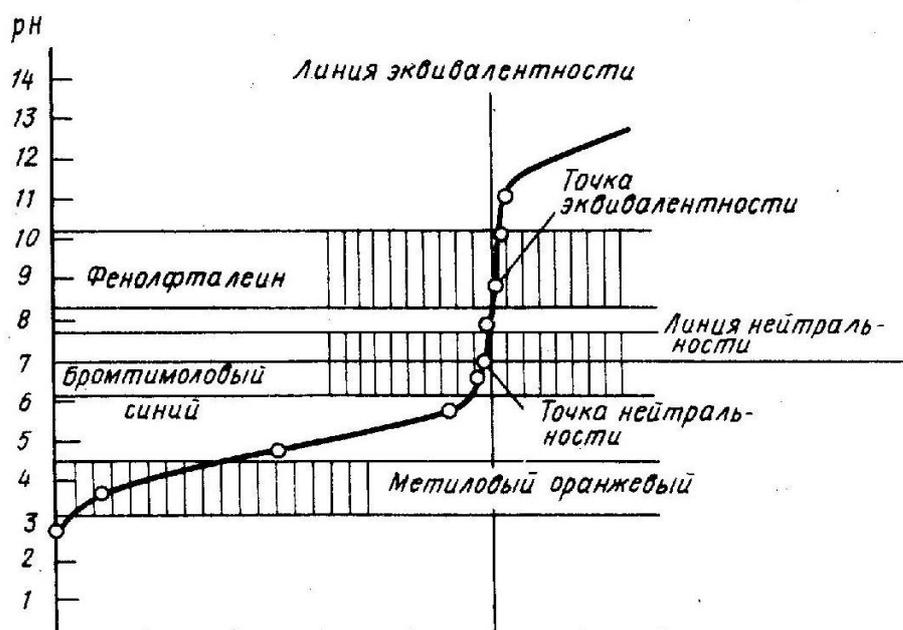


Рисунок 10 – Титрование слабой кислоты сильным основанием

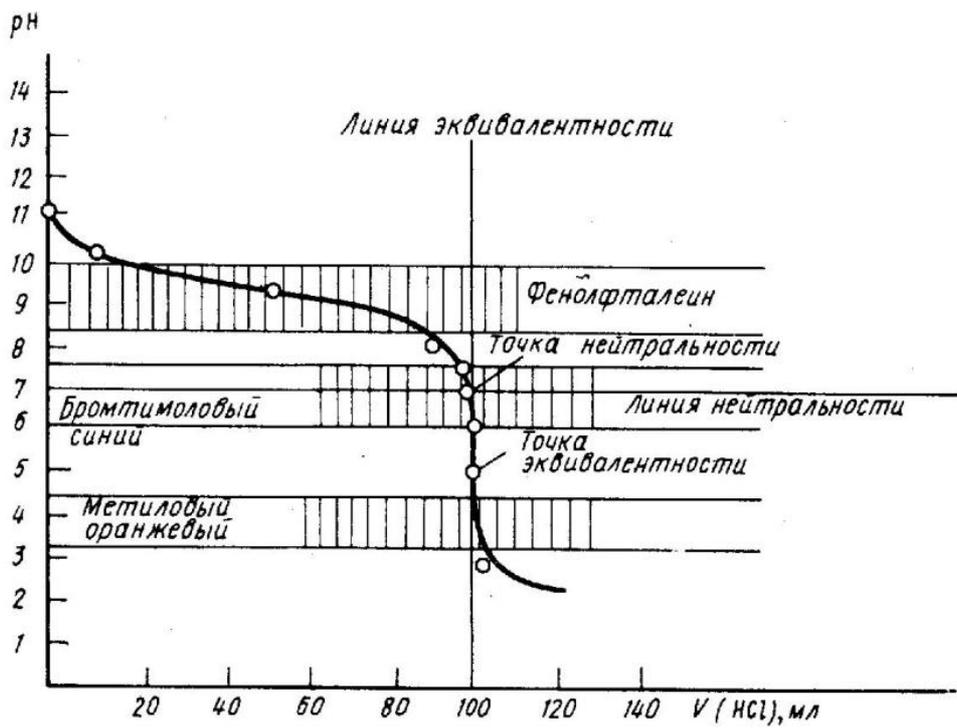


Рисунок 11 – Титрование слабого основания сильной кислотой

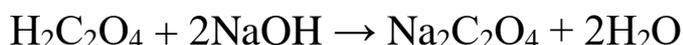
Лабораторная работа 3

Определение нормальной концентрации раствора едкого натра по титрованному раствору щавелевой кислоты (алкалиметрия)

Цель работы – определить нормальную концентрацию раствора едкого натра по титрованному раствору щавелевой кислоты.

Для алкалиметрических определений необходим стандартизированный, т.е. имеющий точно известную нормальную концентрацию раствор-титрант едкого натра. Его концентрацию устанавливают по стандартному раствору щавелевой кислоты.

Химическое взаимодействие идет по уравнению:



Техника работы. Бюретку тщательно промыть простой водой, затем ополоснуть дистиллированной водой и раствором едкого натра, после чего установить строго вертикально в штативе. Залить через воронку раствор едкого натра таким образом, чтобы мениск был на 1–2 мл выше нулевого деления. Заполнить кран бюретки и, спуская осторожно раствор при помощи зажима, довести нижний край мениска точно до нулевого деления (глаз должен находиться на уровне мениска).

Пипетку на 10 мл ополоснуть водой, затем титрованным раствором щавелевой кислоты, отмерить точно 10 мл кислоты и перенести в чистую коническую колбочку (ополаскивать колбочку раствором нельзя, так как остатки его на стенах, увеличат объем и исказят все расчеты).

К раствору в колбочке прилить 2–3 капли фенолфталеина и оттитровать раствором щелочи до появления от одной капли бледно-малиновой окраски, не исчезающей в течение 30–40 секунд. Титрование произвести 3 раза. Результат записать в таблицу:

Взято мл $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	Израсходовано на титрование мл NaOH			
	1	2	3	Среднее
10				

По полученным данным определить нормальность рабочего раствора щелочи по формуле (7).

Лабораторная работа 4
Определение процентного содержания кислоты
в растворе методом алкалиметрии

Цель работы – определить процентное содержание кислоты (серной, или соляной) в растворе методом алкалиметрии.

В процессе титрования (лабораторная работа № 4, 5, 6) в колбе протекает химический процесс нейтрализации кислоты щелочью или наоборот, который в общем виде можно записать



Техника работы. Полученный исследуемый раствор в мерной колбе разбавить при взбалтывании дистиллированной водой, довести водой до метки и тщательно перемешать.

Отмерить пипеткой 10 мл этого разбавленного раствора, перенести в коническую колбу и оттитровать рабочим раствором щелочи в присутствии фенолфталеина по методике, описанной в работе 3. Результаты титрования записать в таблицу.

Взято кислоты, мл	Израсходовано NaOH на титрование, мл			
	1	2	3	Среднее
10				

По экспериментальным данным определить процентное содержание кислоты в полученной навеске по формуле (13).

Лабораторная работа 5
Определение нормальной концентрации рабочего
раствора соляной кислоты по титрованному раствору
едкого натра (ацидиметрия)

Цель работы – определить нормальную концентрацию рабочего раствора соляной кислоты по титрованному раствору едкого натра.

Техника работы. Заполнить бюретку рабочим раствором соляной кислоты (выдается в лаборатории). Отмерить пипеткой 10 мл титрованного раствора едкого натра, перенести в чистую коническую колбочку, прибавить 2–3 капли метилоранжа и оттитровать раствором соляной кислоты до перехода желтой окраски от одной капли кислоты в оранжево-розовую. Титрование повторить трижды, результаты записать в таблицу.

Взято NaOH, мл	Израсходовано HCl на титрование, мл			
	1	2	3	Среднее
10				

По данным титрования рассчитать нормальную концентрацию соляной кислоты по формуле (7).

*Лабораторная работа 6
Определение процентного содержания щелочи
в растворе методом ацидиметрии*

Цель работы – определить процентное содержание щелочи (едкого натра, или едкого кали) в растворе методом ацидиметрии.

Техника работы. Полученный раствор разбавить в мерной колбе при взбалтывании дистиллированной водой, довести до метки и тщательно перемешать.

Отмерить пипеткой 10 мл этого раствора, перенести в коническую колбу и оттитровать рабочим раствором соляной кислоты в присутствии метилоранжа, по методике, описанной в работе 5. Результаты записать в таблицу.

Взято	Израсходовано HCl на титрование, мл
-------	-------------------------------------

NaOH, мл	1	2	3	Среднее
10				

По данным титрования рассчитать процентное содержание щелочи в полученной навеске по формуле (13).

Вопросы для самопроверки

1. Сущность и виды методов нейтрализации.
2. Какие индикаторы используют при анализах по методу нейтрализации? Какую окраску имеет индикатор метилоранж при $pH < 3,1$ и при $pH > 4,4$?
3. Принцип работы индикаторов на примере фенолфталеина
4. Назовите основные характеристики кислотно-основных индикаторов.
5. Назвать основные установочные вещества для определения нормальности: а) кислоты; б) щелочи.
6. К 25,00 мл раствора КОН неизвестной концентрации прибавлено 50,00 мл раствора с молярной концентрацией 0,0950 моль/л. На титрование избытка кислоты израсходовано 28,90 мл раствора с молярной концентрацией 0,0857 моль/л. Чему равна концентрация раствора КОН? Ответ: 0,09092 Н.
7. Навеску смеси массой 0,1032 г обработали 50,00 мл раствора с молярной концентрацией 0,09496 моль/л. Избыток кислоты оттитровали 24,90 мл раствора с молярной концентрацией 0,1298 моль/л. Вычислите массовую долю (%) в смеси. Ответ: 77,86%.

7 МЕТОДЫ ОКИСЛЕНИЯ– ВОССТАНОВЛЕНИЯ (РЕДОКСИМЕТРИЯ)

7.1 Сущность метода

Окислительно-восстановительные титриметрические методы очень разнообразны. С их помощью можно проводить анализ большого числа неорганических и органических веществ. Несмотря на кажущуюся непохожесть различных вариантов редоксиметрии, все они основаны на одних и тех же теоретических положениях.

Методы окисления–восстановления (редоксиметрии, или оксидиметрии) основаны на использовании окислительно-восстановительных процессов, т.е. химических реакций, сопровождающихся переходом электронов от одних атомов (ионов) к другим. Окислители титруют восстановителями, а восстановители – окислителями.

Данный метод позволяет проводить не только прямое, но косвенное и обратное титрование. Непосредственно в титровании не обязательно должен участвовать определяемый элемент. Это может быть другой компонент раствора или специально вводимое вещество.

Расчеты результатов редокс-титрования аналогичны расчетам в других титриметрических методах. Отличие заключается только в том, что расчеты эквивалентной массы окислителей и восстановителей, необходимых для приготовления растворов и вычисления количественного содержания веществ, производят в этом методе объемного анализа в соответствии со следующими правилами:

1) эквивалентная масса окислителя равна его молекулярной массе деленной на число электронов, которые принимает одна молекула окислителя в данной реакции;

1) эквивалентная масса восстановителя равна его молекулярной массе деленной на число электронов, которые отдает одна молекула восстановителя в данной реакции.

Редокс-методы обычно классифицируют по природе титранта. Приведем несколько примеров методов, из названия которых понятно, что именно является основным рабочим раствором:

- перманганатометрия (раствор-титрант KMnO_4);
- йодометрия (раствор-титрант $\text{K}[\text{I}_3]$ или $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$);
- дихроматометрия (раствор-титрант $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$);
- броматометрия (раствор-титрант KBrO_3);
- цериметрия (раствор-титрант $\text{Ce}(\text{SO}_4)_2$);
- титанометрия (раствор-титрант TiCl_3);
- аскорбинометрия (раствор-титрант аскорбиновая кислота).

Как следует из этого далеко не полного списка, редокс-методы, весьма разнообразны. С их помощью можно определить очень широкий круг веществ, в том числе и не

обладающих окислительно-восстановительными свойствами.

7.2 Индикаторы метода редоксиметрии

Индикация точки эквивалентности в редоксиметрии может быть осуществлена различными способами:

- без индикатора;
- с помощью специфических индикаторов;
- с помощью редокс-индикаторов.

Некоторые титранты очень ярко окрашены, и их использование возможно без индикаторов. Например, первая лишняя капля раствора KMnO_4 окрашивает титруемый раствор в розовый цвет, что свидетельствует о достижении точки эквивалентности.

Специфические индикаторы вступают в специфическую реакцию с окислителем или восстановителем. Например, в методах, основанных на титровании стандартным раствором йода (йодометрия), точку эквивалентности устанавливают при помощи индикатора – крахмала, образующего с йодом адсорбционные и комплексные соединения интенсивного синего цвета. В некоторых случаях конец титрования определяют по обесцвечиванию кроваво-красной окраски роданида железа в присутствии избытка восстановителя.

Редокс-индикаторы изменяют свою окраску в связи с достижением титруемым раствором определенного значения окислительно-восстановительного потенциала. Они представляют собой органические соединения, окисленная и восстановленная формы которых имеют различные окраски. Эти индикаторы имеют определенную окраску в пределах определенных значений окислительно-восстановительного потенциала. В качестве окислительно-восстановительных индикаторов применяются дифениламин, N-фенилантраниловая кислота, ферроин, метиловый синий и др. Все эти индикаторы являются обратимыми, т. е. при избытке окислителя окрашиваются, а при избытке восстановителя обесцвечиваются и наоборот. При окислении или восстановлении молекула индикатора не разрушается, а лишь меняет строение.

7.3 Перманганатометрия

В основе перманганатометрии лежит окислительно-восстановительный процесс, происходящий при участии перманганат-иона в качестве окислителя. Реакцию можно проводить при различной реакции среды. Однако при низких значениях рН окислительная способность перманганата несравненно выше, чем в нейтральной среде. Кроме того, в кислой среде образуются ионы Mn^{2+} , что позволяет легко фиксировать точку эквивалентности, а в нейтральной и щелочной среде выпадающий темно- бурый осадок MnO_2 сильно затрудняет ее индикацию. Поэтому предпочтительнее проводить перманганатометрическое титрование в кислой среде.

При этом протекает окислительно-восстановительный процесс, в результате которого семивалентный марганец восстанавливается до двухвалентного и раствор обесцвечивается.



После достижения точки эквивалентности, когда количество перманганата строго соответствует количеству взятого восстановителя и весь восстановитель, следовательно, окислился, одна лишняя капля перманганата окрашивает раствор в бледно-розовый цвет. Этот момент является концом титрования. Роль индикатора выполняет сам окислитель $KMnO_4$.

Окраска неустойчива и через 20–30 секунд пропадает:



В качестве рабочего раствора в методе перманганатометрии используют обычно 0,1 Н раствор перманганата калия. Перманганат всегда содержит примеси продуктов восстановления, например MnO_2 . Кроме того, он легко разлагается под влиянием восстановителей – аммиака, органических веществ, попадающих в воду с пылью. Вследствие этого концентрация раствора $KMnO_4$ в первое время после приготовления несколько уменьшается. Следовательно, раствор $KMnO_4$ не удовлетворяет требованиям, предъявляемым к первичным стандартам. Приготовить стандартный раствор перманганата по точной навеске нельзя. Концентрацию его необходимо устанавливать по «исходным»

веществам не ранее чем через 7–10 дней после приготовления раствора. За это время окисление присутствующих в растворе восстановителей успеет закончиться, и титр KMnO_4 перестанет изменяться.

Хранить раствор перманганата нужно в темноте или в склянках из темного стекла, т.к. свет ускоряет разложение KMnO_4 :



Стандартизацию раствора производят с помощью «исходных» веществ: щавелевой кислоты ($\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4$) или оксалата натрия ($\text{Na}_2\text{C}_2\text{O}_4$):



Особенность этой реакции состоит в том, что ее скорость при комнатной температуре невелика. При повышенных температурах (до 70°C) реакция начинается медленно, но, являясь автокаталитической, с образованием небольшого количества ионов Mn^{2+} существенно ускоряется.

Методом перманганатометрии можно определять:

1. Восстановители (методом прямого титрования): низкозарядные ионы, способные давать соединения высших степеней окисления (Fe^{2+} , Sn^{2+} , Ti^{3+} , Cr^{2+} и др.); отрицательно заряженные ионы неметаллов (S^{2-} , I^- , Br^-); комплексные анионы-восстановители (SCN^- , CN^- , SO_3^{2-} , $\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$, NO_2^- , $\text{C}_2\text{O}_4^{2-}$ и др.).

2. Окислители (методом обратного титрования): NO_3^- , $\text{C}_2\text{O}_8^{2-}$, $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$, MnO_2 , PbO_2 и др. Вещества, не обладающие окислительно-восстановительными свойствами (методом косвенного титрования): Ca^{2+} , Bi^{3+} , Zn^{2+} – ионы и др.

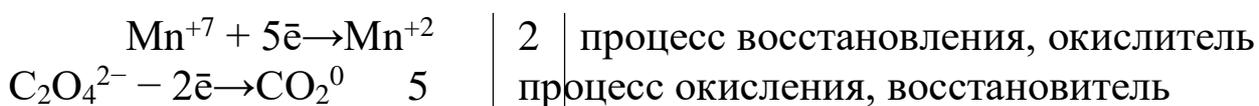
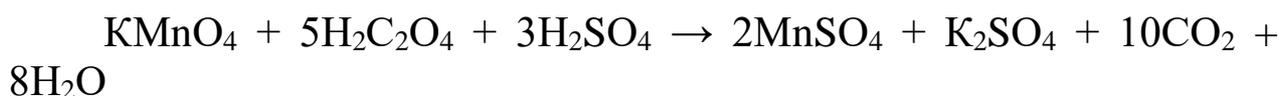
Недостатки метода связаны с тем, что перманганат является очень сильным окислителем. Он способен окислять органические примеси в объектах анализа, а также хлорид-ионы, очень часто присутствующие в растворах.

Лабораторная работа 7

Определение нормальности рабочего раствора $KMnO_4$ по титрованному раствору щавелевой кислоты

Цель работы – определить нормальную концентрацию рабочего раствора $KMnO_4$ по титрованному раствору щавелевой кислоты.

Определение основано на следующей реакции:



Для приготовления рабочего раствора рассчитывают навеску по формуле (6), исходя из того, что для анализа будет нужно 250 мл 0,1 Н раствора перманганата калия.

Раствор $KMnO_4$ готовят заблаговременно и выдерживают в течение 8–10 дней для завершения окисления всех восстановителей, содержащихся в растворе.

Техника работы. Заполнить бюретку раствором $KMnO_4$ (установка по верхнему мениску). Отмерить пипеткой 10 мл титрованного раствора щавелевой кислоты, перенести в коническую колбу, добавить 5–6 мл 2 Н раствора серной кислоты (отмерить цилиндром).

Смесь нагреть на плитке до 70–80 °С (не доводить до кипения; т.к. при этом щавелевая кислота может разложиться).

Горячий раствор оттитровывают раствором $KMnO_4$ до появления исчезающей в течение 1–2 минут бледно-розовой окраски. При титровании раствор $KMnO_4$ прибавить по каплям и каждую последующую каплю лишь после того, как исчезла окраска от предыдущей. Титрование провести 2–3 раза. Данные занести в таблицу.

Взято $H_2C_2O_4$, мл	Израсходовано $KMnO_4$ на титрование, мл			
	1	2	3	Среднее
10				

По среднему значению рассчитать нормальность рабочего раствора по формуле (7).

Лабораторная работа 8

Определение процентного содержания железа в сернокислом закисном железе $FeSO_4 \cdot 7H_2O$

Цель работы – определить процентную концентрацию восстановителя (железа в сернокислом закисном железе).

Определение основано на следующей химической реакции:



Техника работы. Исследуемый раствор в мерной колбе разбавить водой, довести до метки и тщательно перемешать.

Отмерить пипеткой 10 мл полученного раствора перенести в коническую колбу, прилить 5–6 мл 2 Н раствора H_2SO_4 . Оттитровать рабочим раствором $KMnO_4$ на холоду до появления устойчивой бледно-розовой окраски.

Титрование повторить 2–3 раза. Результаты записать в таблицу.

Взято $FeSO_4 \cdot 7H_2O$, мл	Израсходовано $KMnO_4$ на титрование, мл			
	1	2	3	Среднее
10				

По полученным данным определить процентное содержание железа в сернокислом закисном железе $FeSO_4 \cdot 7H_2O$ по формуле (13).

7.4 Йодометрия

В основе йодометрического метода лежат окислительно-восстановительные процессы, протекающие при участии йода.

Ионы йода могут отдавать электроны, окисляясь до свободного йода (являются восстановительными), а молекулы йода способны

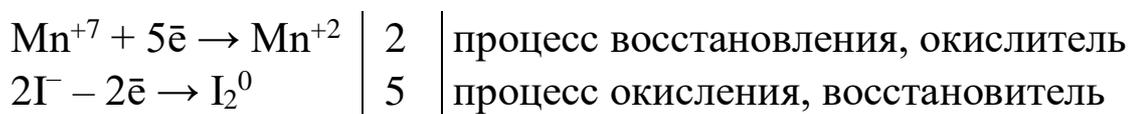
принимать электроны, восстанавливаясь до ионов йода (являются окислительными).

В йодометрии используются обе реакции.

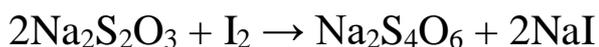
Йод является слабым окислителем, поэтому прямое титрование применяется редко, чаще пользуются косвенным или обратным. В прямом варианте рабочим раствором является стандартный раствор йода (точнее, $K[I_3]$, так как йод хорошо растворяется в воде только в присутствии KI). Обычно он не требует стандартизации, поскольку йод легко получить в химически чистом виде, то есть йод является первичным стандартом. Но его растворы не очень устойчивы, и для проверки концентрации используют обычно оксид мышьяка (III) As_2O_3 .

Косвенные йодометрические определения чаще всего сводятся к следующему: в конической колбе осуществляется химическое взаимодействие определенного объема раствора исследуемого окислителя ($KMnO_4$; $FeCl_3$; H_2O_2) с избытком раствора йодистого калия в кислой среде. При этом окислитель восстанавливается, а ионы йода окисляются до свободного йода в количестве строго эквивалентном количеству взятого окислителя. Выделившийся йод, окрашивающий раствор в колбе в бурый цвет, оттитровывают рабочим раствором тиосульфата натрия. При этом йод восстанавливается до ионного состояния (бурая окраска постепенно исчезает), а ионы тиосульфата $S_2O_3^{2-}$ окисляются до ионов тетрагидратата

Реакция в колбе:



Реакция при титровании:



Из приведенной полуреакции видно, что два иона отдают два

электрона, то есть в расчете на одну молекулу $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ получается передача одного электрона. Это важно учитывать при вычислении эквивалентной массы тиосульфата натрия.

Тиосульфат натрия (обычно используют его пентагидрат) не является первичным стандартом, поэтому его концентрацию устанавливают по подходящим исходным веществам (обычно $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$).

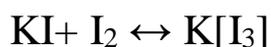
Конечную точку титрования устанавливают при помощи специфического индикатора – крахмала, который с молекулярным йодом дает ярко-синее соединение адсорбционного характера. Поскольку оно достаточно прочное, стараются избегать одновременного присутствия в растворе больших количеств йода и крахмала. Поэтому в косвенном и обратном титровании вначале титруют коричневые растворы до соломенно-желтого окрашивания, и лишь вблизи точки эквивалентности вводят крахмал и продолжают титровать до исчезновения появившейся ярко-синей окраски от одной капли тиосульфата натрия (в прямом варианте вводить индикатор можно в любое время, а титровать йодом – до появления устойчивой синей окраски).

Очевидно, что количества окислителя и тиосульфата строго эквивалентны. Поэтому все расчетные формулы, применяемые при других методах объемного анализа, могут с полным основанием использоваться в йодометрии.

Техника йодометрических определений имеет некоторые особенности:

1. Титрование следует вести только на холоду, т.к. при нагревании чувствительность крахмала как индикатора понижается.

2. Йодистый калий необходимо брать в трех–четыре кратном избытке, в противном случае выделившийся свободный йод, почти нерастворимый в воде выпадает в осадок. При избытке йодистого калия образуется растворимая комплексная соль $\text{K}[\text{I}_3]$:



Так как реакция обратима, в процессе титрования йода равновесие будет смещаться влево до тех пор, пока комплексная соль не разложится полностью.

3. Реакция между йодистым калием и окислителем

происходит сравнительно медленно, поэтому для завершения ее необходимо смеси растворов дать постоять 3–5 минут. В виду летучести раствора колбочку надо покрыть часовым стеклом.

4. Раствор, содержащий йодистый калий, следует защищать от света, чтобы предотвратить окисление ионов йода до свободного йода кислородом воздуха.

Лабораторная работа 9

Определение нормальности рабочего раствора тиосульфата по титрованному раствору $KMnO_4$

Цель работы – определить нормальную концентрацию рабочего раствора тиосульфата по титрованному раствору $KMnO_4$.

Химические процессы, происходящие в колбе и при титровании, были рассмотрены выше.

Техника работы. Заполнить бюретку раствором $Na_2S_2O_3$ отмерить пипеткой 10 мл титрованного раствора $KMnO_4$, перенести в коническую колбу на 300 мл, прилить 10–12 мл 2 Н раствора H_2SO_4 (отмерить цилиндром) и 4–5 мл 10% раствора KI . Колбу покрыть часовым стеклом и оставить для завершения реакции в затемненном месте на 3–6 минут. После этого прилить к раствору 50 мл дистиллированной воды и оттитровать раствором тиосульфата натрия. Раствор из бюретки прибавлять по каплям при постоянном перемешивании до перехода окраски из темно-бурой в соломенно-желтую. Затем прибавить 2–3 мл крахмала и продолжать осторожно прибавлять по каплям раствор $Na_2S_2O_4$, до полного обесцвечивания исследуемого раствора от одной капли тиосульфата. Титрование повторить 2–3 раза. Данные записать в таблицу.

Взято $KMnO_4$, мл	Израсходовано $Na_2S_2O_3$ на титрование, мл			
	1	2	3	Среднее
10				

По полученным данным рассчитать нормальность раствора тиосульфата натрия по формуле (7).

7.5 Дихроматометрия (хроматометрия)

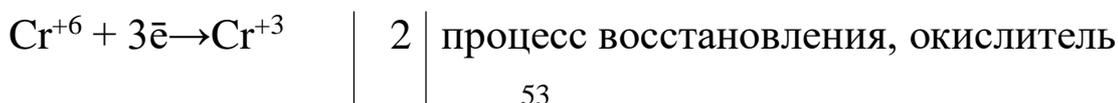
Дихроматометрическое титрование основано на реакциях окисления восстановителей дихроматом калия $K_2Cr_2O_7$, который является в данном методе рабочим раствором:



В кислой среде $K_2Cr_2O_7$ является сильным окислителем. С помощью дихромата калия можно титровать почти все те вещества, которые титруют перманганатом калия. Наиболее важными практическими применениями хроматометрии являются определение железа в различных пробах после предварительного восстановления его до двухвалентного железа, а также урана, который предварительно переводят в четырехвалентный уран. Кроме того, реакция титрования железа (II) дихроматом является заключительным этапом различных аналитических методик, основанных на реакциях взаимодействия двух- и трехвалентного железа с определяемым веществом.

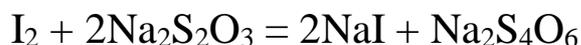
Например, железо (II) титруется дихроматом в солянокислой среде без каких-либо побочных процессов и осложнений. Недостатком дихромата калия является образование в результате реакции окрашенных ионов Cr^{3+} , затрудняющих своей окраской фиксирование точки эквивалентности. Поэтому часто возникает необходимость в применении индикаторов. Индикаторами при дихроматометрическом титровании служат дифениламин, дифениламинсульфокислота или фенилантраниловая кислота (окрашивание титруемого раствора в сине-фиолетовый цвет свидетельствует о достижении точки эквивалентности).

Определение идет путем косвенного титрования. Предварительно обрабатывают анализируемый раствор сернокислым раствором йодида калия, взятым в избытке (химический процесс в колбе):





Количество выделившегося йода эквивалентно количеству дихромата калия, и его оттитровывают рабочим раствором тиосульфата натрия (химический процесс при титровании):



Несмотря на то, что $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ и $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ друг с другом непосредственно не реагируют, их количества эквивалентны друг другу, что и используют в расчетах.

По сравнению с перманганатометрией дихроматометрия имеет некоторые преимущества:

1. $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ легко получить в химически чистом виде перекристаллизацией из водного раствора. Стандартный 0,1 Н раствор дихромата калия можно приготовить по точной навеске.

2. Раствор дихромата калия очень устойчив. Он не разлагается даже при кипячении в подкисленном растворе. Вследствие этого титр его не изменяется при хранении.

3. Титрование дихроматом калия может быть проведено как в сернокислом, так и в солянокислом растворе, т.к. дихромат на холоде не реагирует с хлорид-ионами.

Лабораторная работа 10

Определение содержания химически чистого бихромата калия $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ в продажном реактиве

Цель работы – определить нормальную концентрацию чистого бихромата калия в продажном реактиве.

Химические процессы, происходящие в колбе и при титровании, были рассмотрены выше.

Рассчитать навеску бихромата калия (формула б), необходимую для приготовления 100 мл 0,1 Н раствора.

Навеску взять на аналитических весах, количественно перенести в мерную колбу на 100 мл, растворить в небольшом количестве дистиллированной воды, довести водой до метки и

тщательно перемешать.

Техника работы. Отмерить пипеткой 10 мл полученного раствора, перенести в коническую колбу на 300 мл, прилить 10–12 мл 2 Н раствора H_2SO_4 и 4–5 мл 10% раствора KI . Покрывать часовым стеклом и оставить в затемненном месте на 3–5 минут.

Разбавить раствор 50 мл дистиллированной воды и оттитровать раствором тиосульфата натрия в присутствии крахмала до перехода синей окраски в бледно-зеленую (крахмал прибавить перед концом титрования, когда окраска раствора станет соломенно-желтой). Титрование провести 2–3 раза.

Взято $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$, мл	Израсходовано $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ на титрование, мл			
	1	2	3	Среднее

По полученным данным рассчитать титр $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ по формуле (9), взяв в качестве грамм-эквивалента исследуемого вещества грамм-эквивалент соли $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$.

Вопросы для самопроверки

1. Что лежит в основе анализов методами редоксиметрии? Как подразделяются эти методы?

2. Какие индикаторы используются в редоксиметрии? Объяснить принцип действия редокс-индикаторов. Указать наиболее распространенные из них.

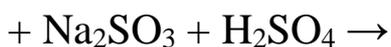
3. Какие вещества используют для установления титра перманганата калия?

4. Какие рабочие растворы применяются при титровании методом перманганатометрии, йодометрии? В чем сущность перманганатометрического титрования? Почему не нужен индикатор при перманганатометрических определениях?

5. Рассчитайте массу перманганата калия, необходимую для окисления 30 г сульфата железа в серноокислом растворе и составьте уравнение реакции.

6. Какие свойства проявляет марганец в высших степенях окисления? Закончите уравнения реакций:





Рассчитайте эквиваленты окислителей и восстановителей в этих реакциях.

7. Как проводятся количественные определения дихроматометрическим методом? Закончите уравнения реакций и рассчитайте эквивалентные массы окислителей и восстановителей:



8. Какие достоинства дихроматометрического метода определения железа перед перманганатометрическим?

9. На чем основано йодометрическое определение? Перечислите условия, соблюдение которых обязательно при йодометрическом титровании.

10. Чему равна молярная масса эквивалента тиосульфата натрия в реакции взаимодействия его с йодом?

11. Рассчитать навеску, необходимую для приготовления 250 мл раствора 0,1 Н KMnO_4 , учитывая, что этот раствор будет ими использоваться для окислительно-восстановительных процессов, происходящих в кислой среде.

8 КОМПЛЕКСОНОМЕТРИЯ (ТРИЛОНОМЕТРИЯ)

8.1 Сущность метода

Комплексонометрические методы известны уже более 150 лет. В основе методов комплексообразования лежит реакция получения растворимого комплексного соединения. Исходя из того, что комплексных соединений имеется огромное количество, можно было бы предположить, что методы комплексообразования применимы для анализа практически любых материалов. Однако следует вспомнить, что к реакциям, используемым в титриметрии, предъявляется ряд жестких требований, и эти требования существенно ограничивают использование комплексных соединений в анализе.

Так, в частности, реакция комплексообразования может быть использована в титриметрии при условии, что она протекает быстро, стехиометрически и необратимо. Поскольку большинство

реакций не удовлетворяет этим требованиям (например, в одном растворе могут образоваться комплексы с различными координационными числами), до недавнего времени комплексообразование в титриметрии находило ограниченное применение. Но в 1945 году Шварценбахом был открыт целый класс реагентов, образующих со многими катионами исключительно прочные комплексы постоянного состава, и с тех пор наблюдается постоянное развитие комплексометрических методов анализа. Упомянутые реагенты были названы комплексонами. Кроме них, в настоящее время в методах комплексообразования иногда используют такие титранты, как $\text{Hg}(\text{NO}_3)_2$, AgNO_3 , NaF и некоторые другие.

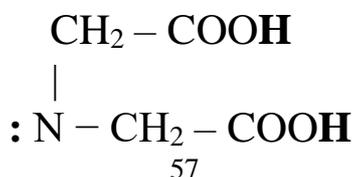
Таким образом, метод комплексонометрии основан на реакциях, при которых определяемые ионы образуют комплексные соединения с некоторыми органическими соединениями – комплексонами.

8.2 Строение и свойства комплексонов

Комплексоны представляют собой органические соединения – в основном производные аминополикарбоновых кислот. Иногда в состав комплексонов входят сера, фосфор, мышьяк, но такие реагенты используются редко.

Комплексоны (в форме анионов) являются полидентатными лигандами. Дентатность – число связей, образованных одной молекулой (или ионом) лиганда с ионом комплексообразователя. Они реагируют почти со всеми катионами (Ca^{2+} , Ba^{2+} , Sr^{2+} , Mg^{2+} , Co^{2+} , Cu^{2+} , Bi^{3+} , Al^{3+} , Zn^{2+} , Fe^{3+} , Ni^{2+} и др.) в мольном соотношении 1:1. Комплексоны могут образовывать внутрикомплексные соединения даже с щелочно-земельными металлами, которые практически невозможно связать в комплексы с другими лигандами.

Примером одного из простейших представителей комплексонов может служить нитрилотриуксусная кислота (НТА, комплексон I, трилон А):

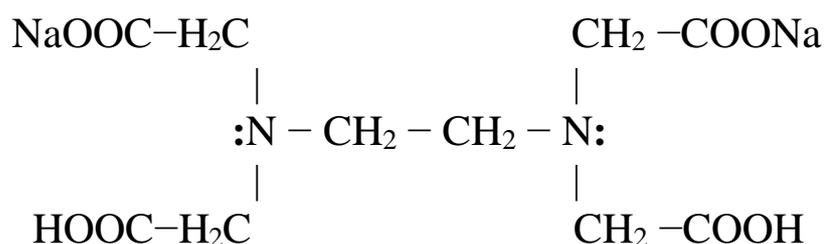




В этом соединении есть три «кислых» атома водорода (H), способных замещаться на металл (т.е. образовывать соль), и атом азота с неподеленной электронной парой, способной образовывать с атомом металла донорно-акцепторную связь. Таким образом, НТА способна к образованию с металлами молекул циклического строения. В них есть связи, образованные по обменному и донорно-акцепторному механизмам. Такие соединения и называются внутриккомплексными. НТА является тетрадентатным лигандом.

Этилендиаминтетрауксусная кислота (ЭДТУ, комплексон II) является слабым электролитом. Кроме четырех «кислых» атомов водорода, кислота содержит два атома азота, имеющие каждый неподеленной паре электронов, и обладает возможностью образовывать шесть связей с ионами металлов, т.е. является гексадентатным лигандом.

В настоящее время число известных комплексонов измеряется десятками, и эта цифра растет, но в подавляющем большинстве случаев (около 95%) для практических целей используют только один из них – динатриевую соль этилендиаминтетрауксусной кислоты (ЭДТА, комплексон III, трилон Б):



ЭДТА довольно хорошо растворим в воде (0,3 моль/л при 25 °С), он выпускается промышленностью в форме дигидрата ($\text{Na}_2\text{H}_2\text{Y} \cdot 2\text{H}_2\text{O}$).

Трилон Б образует внутриккомплексные соединения с катионами металлов за счет валентных связей с карбоксильными группами, вытесняя из них атомы водорода, а также за счет координационных связей ионов-комплексообразователей с

атомами азота.

8.3 Индикаторы метода комплексонометрии

Иногда для нахождения конечной точки титрования в комплексонометрии пользуются кислотно-основными или окислительно-восстановительными индикаторами. В большинстве же случаев для этой цели используют металлоиндикаторы (металлхромные индикаторы).

Металлоиндикаторы – это органические вещества (красители – мурексид, эриохром черный Т, эриохром сине-черный Б, цинкон и др.), которые образуют с ионами определяемого металла растворимые в воде окрашенные комплексные соединения, менее прочные, чем комплекс катиона металла с трилоном Б.

Для того чтобы такой индикатор мог быть использован в комплексонометрии, должны соблюдаться два условия:

1. Окраска комплекса металла с индикатором отличается от окраски самого индикатора.

2. Устойчивость комплекса металла с индикатором ниже устойчивости комплекса металла с комплексоном (константы устойчивости различаются, по крайней мере, в 10 раз).

Итак, в основе метода комплексонометрического титрования лежит реакция взаимодействия между катионом металла с комплексоном. В качестве рабочего раствора в комплексонометрии чаще всего используют раствор ЭДТА в концентрации 0,01- 0,1 моль/л. Концентрацию рабочего раствора устанавливают по следующим первичным стандартам: $MgSO_4 \cdot 7H_2O$, $CaCO_3$, цинк высокой чистоты и др.

Поскольку в ходе реакции высвобождаются ионы водорода, а кислотность среды сильно влияет на устойчивость комплексонов, желательно применение буферных растворов с тем или иным значением pH. Так, в случае определения Zn^{2+} , Mg^{2+} , Ca^{2+} (pH 8–10) удобно использование аммиачного буферного раствора, для определения Al^{3+} , Sc^{3+} – ацетатного буферного раствора (pH 4–5) и т.д.

Соответствующий металлиндикатор выбирают в зависимости от устойчивости комплексов металла с индикатором и с ЭДТА, а также от используемого значения pH раствора.

В технике комплексонометрии находят применение различные приемы, или виды титрования: прямое, обратное, косвенное и др.

Комплексонометрическим методом определяют:

- 1) общую жесткость воды;
- 2) практически все катионы щелочноземельных и тяжелых металлов, а также многие анионы (и некоторые органические вещества), химически реагирующие с титруемыми катионами
- 3) в фармацевтическом анализе – лекарственные формы, содержащие катионы щелочноземельных металлов.

В условиях сельского хозяйства жесткость природных вод изучают, чтобы выяснить их пригодность для растениеводства, животноводства, а также для технических целей.

8.4 Жесткость воды и ее определение

Жесткость воды обусловлена присутствием в ней растворимых солей кальция и магния (CaSO_4 , CaCl_2 , $\text{Ca}(\text{HCO}_3)_2$, MgCl_2 , $\text{Mg}(\text{HCO}_3)_2$ и др.).

При этом различают временную (карбонатную или устранимую) жесткость воды и постоянную.

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



Выпадающий осадок нерастворимых в воде солей вызывает образование накипи на стенках в трубах паровых котлов, различных кипятильников.

Постоянная жесткость не устраняется кипячением и зависит от содержания сульфатов кальция и магния, реже – хлоридов.

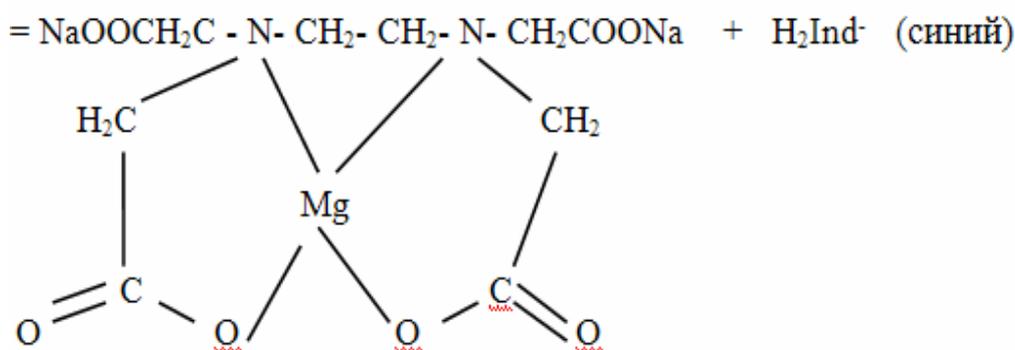
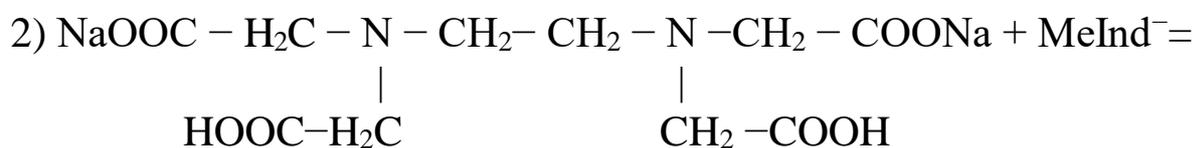
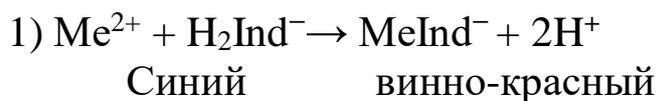
Общая жесткость складывается из постоянной и временной. Количественно жесткость выражается в миллимоль эквивалентов растворимых солей кальция и магния в 1 л воды.

При жесткости до 4 мг-экв/л вода считается мягкой; от 4 до 8 мг-экв/л – средней жесткости; от 8 до 12 мг-экв/л – жесткой; свыше 12 мг-экв/л – особо жесткой.

Лабораторная работа 11
Комплексометрическое определение
общей жесткости воды

Цель работы – определить общую жесткость водопроводной воды методом комплексометрии.

Химизм процесса:



Техника работы: Для проведения лабораторной работы необходимо иметь несколько образцов воды.

В коническую колбу емкостью 300 мл отмеривают 100 мл исследуемой воды, добавляют 5 мл аммонийной буферной смеси для создания необходимой реакции среды (pH = 10). Далее добавляют 8–10 капль индикатора хрома темно-синего (хромогена черного), в результате чего раствор приобретает винно-красную окраску. Образовавшийся комплекс металл-

индикатор винно-красного медленно оттитровывают рабочим раствором ЭДТА до перехода окраски раствора от вишневой через фиолетовую до явно синей.

Результаты титрования занести в таблицу.

Взято исследуемой воды, мл	Израсходовано трилона Б, мл			
	1	2	3	Среднее
100				

Общая жесткость воды в мг-экв/л Ca^{2+} и Mg^{2+} на 1 л воды равна:

$$Ж = \frac{V_{тр}}{H_{тр} V_{воды}} \times 1000 \quad (18)$$

Вопросы для самопроверки

1. Сущность метода комплексонометрии.

2. Какие индикаторы применяют в комплексонометрическом титровании? На чем основано их действие?

2. Что такое комплексоны? К какому классу соединений они относятся и каковы их свойства?

3. Какие металлохромные индикаторы вы знаете? Каков механизм их действия?

4. Ход определения общей жесткости воды методом комплексонометрии.

5. Чему равна общая жесткость воды, если на титрование 100 мл воды израсходовано 12,5 мл трилона-Б с концентрацией 0,05Н?

6. Рассчитайте жесткость воды, если в одном литре ее растворено 0,081 г гидрокарбоната кальция и 0,146 г гидрокарбоната магния.

7. На титрование 20,00 мл раствора израсходовано 21,22 мл раствора трилона Б с молярной концентрацией 0,02065 моль/л. Чему равна концентрация раствора (г/л) соли никеля? *Ответ: 2,836 г/л.*

9 КАЧЕСТВЕННЫЕ РЕАКЦИИ ВАЖНЕЙШИХ КАТИОНОВ

В настоящее время существуют пять методов классификации ионов. Это сероводородный, аммиачно-фосфатный, дифталатный, тиацетамидный и кислотно-основной методы.

В настоящей работе подробно рассматривается сероводородный метод, который отличается простотой, не требует дорогостоящих реактивов и легко усваивается студентами.

9.1 Классификация катионов по сероводородному методу

В сероводородном методе все катионы делятся на 5 групп на основании различной растворимости карбонатов, хлоридов и сульфидов. Для катионов четырех из них имеется реагент, который способен переводить в осадок все ионы данной группы (его называют групповым реагентом).

Таблица 4 – Классификация катионов

№ группы	Катионы, относящиеся к данной группе	Растворимость солей	Групповой реагент
1	K^+ , Na^+ , NH_4^+	Хлориды, карбонаты и сульфиды растворимы в воде	Нет
2	Mg^{2+} , Ca^{2+} , Ba^{2+}	Карбонаты в воде нерастворимы	Карбонат аммония
3	Fe^{2+} , Fe^{3+} , Co^{2+} , Mn^{2+} , Zn^{2+} , Al^{3+}	Карбонат, сульфиды (и гидроксиды) нерастворимы в воде, но растворимы в кислотах	Сульфид аммония
4	Hg^+ , Hg^{2+} , Ag^+ , Pb^{2+} , Cu^{2+}	Сульфиды нерастворимы в разбавленных кислотах	Сероводород в кислой среде
5	Sn^{2+} , Sn^{4+} , As^{3+} , As^{5+} , Sb^{3+} , Sb^{5+}	Сульфиды нерастворимы в разбавленных кислотах	Сероводород в кислой среде

9.2 Катионы первой группы (K⁺, Na⁺, NH₄⁺)

Калий и натрий являются металлами S-электронного семейства 1А группы периодической системы.

Они обладают высокой химической активностью, образуют сильные основания – щелочи, их соли в подавляющем большинстве хорошо растворимы в воде и не подвергается гидролизу (если образованы сильными кислотами) или гидролизуются по аниону и имеют в водных растворах $pH > 7$ (если образованы слабыми кислотами).

Катион аммония является сложным азот содержащим ионом; образуемое им основание – гидроксид аммония является слабым.

Соли аммония также хорошо растворимы в воде (за редким исключением) и всегда в водных растворах гидролизуются: соли сильных кислот – по катиону ($pH < 7$), соли слабых кислот и по катиону и по аниону.

При высоких температурах все соли аммония подвергаются термическому разложению с выделением, аммиака или других газообразных соединений азота.

Катионы первой группы имеют важное значение в жизни природы.

В почвах они содержатся в виде различных солей. Ионы калия и аммония являются необходимыми для минерального питания растений, их вносят в почву в виде разнообразных удобрений.

Важнейшие из них имеют следующий химический состав: KCl (хлористый калий), KNO₃ (калийная селитра), K₂SO₄ (сульфат калия) NH₄NO₃ (аммиачная селитра) (NH₄)₂SO₄ (сульфат аммония), NH₄Cl (хлорид аммония) NH₄H₂PO₄ (аммофос), (NH₄)₂HPO₄ (диаммофос).

Соли натрия Na₂SO₄, NaHCO₃, NaCl обуславливают почвенное засоление, щелочность почв, их потребность в гипсовании.

Соли калия и натрия входят в состав тканей и физиологических жидкостей организма животных.

Ионы натрия содержатся преимущественно в межклеточных жидкостях. Они обуславливают постоянство осмотического давления

крови, регулируют водный обмен, оказывают влияние на активность ферментов.

Ионы калия содержатся преимущественно внутри клеток. Они участвуют в процессе передачи нервных импульсов, поддерживают сердечный ритм, повышают уровень фосфорно-кальциевого обмена.

Разность концентраций ионов натрия и калия по обе стороны клеточных мембран обуславливает возникновение так называемых мембранных потенциалов, с которыми связана, в частности, работа сердечной мышцы и передача нервных импульсов.

0,9 % раствор хлорида натрия называют физиологическим раствором и используют при больших потерях крови.

Бромиды калия и натрия применяют в ветеринарии. Аммонизация соломы является одним из методов химической модификации кормов с целью повышения их поедаемости и переваримости.

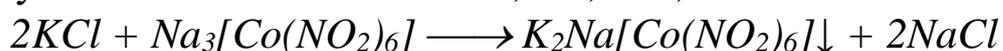
9.2.1 Краткая аналитическая характеристика первой группы катионов

Сульфиды, хлориды и карбонаты катионов калия, натрия и аммония растворимы в воде. Группового реагента нет. В водных растворах все катионы бесцветны.

9.2.2 Качественные реакции катионов первой аналитической группы

Реакция иона K^+

Гексанитрокобальтат (III) натрия образует в нейтральной или уксуснокислой среде с ионами K^+ желтый кристаллический осадок гексанитрокобальтата (III) калия натрия. Аналогичное соединение образуется также с ионами NH_4^+ , Li^+ , Rb^+ , Cs^+ .



Щелочи и минеральные кислоты разлагают комплексный ион. В присутствии ионов серебра чувствительность реакции повышается, так как при этом выпадает менее растворимая соль $K_2Ag[Co(NO_2)_6]$.

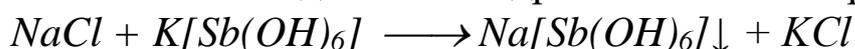
Выполнение реакции. К 2-3 каплям нейтрального или уксуснокислого раствора прибавить 4-5 капли свежеприготовленного

раствора $\text{Na}_3[\text{Co}(\text{NO}_2)_6]$. В присутствии ионов K^+ выпадает желтый осадок. Если концентрация ионов калия невелика, то осадок легче заметить после того, как он будет отцентрифугирован. В отсутствие галогенидов реакцию лучше проводить при добавлении к испытуемому раствору Ag^+ . Для этого к 2-3 каплям нейтрального или уксуснокислого раствора прибавить 1 каплю 0,05% раствора AgNO_3 , а затем 3-4 капли реагента. В присутствии калия выпадает желтый осадок.

Аналогичный опыт проделайте с раствором хлорида аммония. Что наблюдается? Можно ли открывать ион калия в присутствии иона аммония? Что обозначает понятие «мешающий ион»?

Реакция иона Na^+

Антимонат калия (гексагидроксостибат (V) калия) с ионом натрия в нейтральной или слабощелочной среде дает белый кристаллический осадок гексагидроксостибата натрия $\text{Na}[\text{Sb}(\text{OH})_6]$.



Кислоты разрушают реагент, выделяя белый аморфный осадок метасурьмяной кислоты. Ионы NH_4^+ , Li^+ , Mg^{2+} мешают открытию иона с помощью этой реакции.

Предел обнаружения реакции составляет 30 мкг/мл.

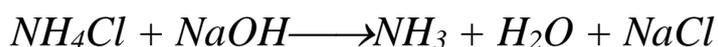
Выполнение реакции. К 2-3 каплям нейтрального или слабощелочного раствора соли натрия прибавить 2-3 капли раствора $\text{K}[\text{Sb}(\text{OH})_6]$. Осторожно потереть стенки пробирки стеклянной палочкой. В присутствии ионов натрия выпадает кристаллический осадок. Выпадение аморфного осадка не служит доказательством наличия ионов натрия.

К 0,5 мл реагента прибавить равное количество соляной кислоты. Что наблюдается? Сделайте вывод об условиях проведения реакции.

Можно ли открывать ион натрия в присутствии ионов аммония, учитывая характер гидролиза солей аммония?

Реакции иона NH_4^+

В присутствии щелочей соли аммония разлагаются с выделением аммиака, который можно определить по запаху или по изменению окраски индикаторных бумаг:



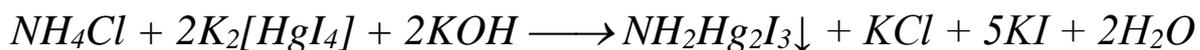
Реакция специфическая.

Предел обнаружения 2 мкг/мл.

Выполнение реакции. К 6-7 каплям раствора NH_4Cl добавить 4-5 капель 20% NaOH и нагреть до кипения, не касаясь стенок пробирки, внести влажную красную индикаторную бумажку. В присутствии ионов аммония появляется характерный запах. При определении запаха не следует подносить пробирку близко к носу! Также не следует касаться стенок пробирки индикаторной бумагой.

Что наблюдается? Почему данную реакцию называют специфической?

Реактив Несслера (щелочной раствор тетраиодомеркуриата калия) при взаимодействии с солями аммония образует желто-коричневый осадок:



Мешают определению амины, Ag^+ , Ca^{2+} , Mg^{2+} , SO_4^{2-} , S^{2-} .

Выполнение реакции. В пробирку поместить 1 каплю испытуемого раствора, прибавить 5-6 капель воды, 1-2 капли 2 N NaOH и

3-4 капли реактива Несслера. В присутствии ионов аммония выпадает красно-бурый осадок. Реактив Несслера значительно более чувствителен, чем щелочь.

Удаление иона NH_4^+

В фарфоровую чашечку или тигель налить 0,5мл раствора хлорида аммония. Чашечку поставить на электроплитку (под тягой), выпарить раствор досуха, и сухой остаток прокалить.

Что наблюдается? по какому внешнему признаку можно судить о том, что удаление иона аммония закончено? Написать уравнение реакции.

Таблица 5 – Реакции катионов первой группы

Реагенты	Катионы		
	K ⁺	Na ⁺	NH ₄ ⁺
Na ₃ [Co(NO ₂) ₆]	Желтый кристаллический осадок K ₂ Na[Co(NO ₂) ₆]	-	Желтый кристаллический осадок
K[Sb(OH) ₆]	-	Белый кристаллический осадок Na[Sb(OH) ₆]	Белый аморфный осадок
Щелочи	-	-	Выделение аммиака
Реактив Несслера	-	-	Красно-бурый осадок, при небольшом количестве – окрашивание раствора

9.3 Катионы второй группы (Mg²⁺, Ca²⁺, Ba²⁺)

Металлы, образующие катионы второй группы, относятся к S-электронному семейству ПА группы периодической системы. Их химическая активность достаточно высока, особенно у кальция и бария. Гидроксиды этих двух металлов растворимы в воде.

Гидроксид магния – основание слабое и в воде не растворяется. Растворимых солей катионы второй группы образуют значительно

меньше, чем катионы первой группы.

Хлориды и нитраты кальция и бария гидролизу не подвергаются; растворимые соли магния слабо гидролизваны по катиону.

Соединения кальция и магния широко распространены в природе и имеют большое биологическое и сельскохозяйственное значение. В почве ионы магния и особенно кальция играют роль структурообразователей. Они входят в состав химических мелиорантов. Карбонаты кальция и магния используют для известкования кислых почв, а сульфат кальция – гипс $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ – для рассолонцевания засоленных почв. Солями кальция являются многие удобрения: фосфорит ($\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$), суперфосфат простой ($\text{Ca}(\text{H}_2\text{PO}_4)_2 \cdot \text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$), суперфосфат двойной ($\text{Ca}(\text{H}_2\text{PO}_4)_2$), преципитат ($\text{CaHPO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$), норвежская селитра ($\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$) и др.

Магний входит в состав молекулы хлорофилла, поэтому он необходим растениям для нормальной фотосинтетической деятельности.

В животных организмах кальций и магний содержатся в наибольших количествах в виде фосфатов и карбонатов. Ионы кальция обуславливают свертываемость крови, влияют на деятельность сердца, проницаемость сосудов. Минеральные подкормки, содержащие кальций, способствуют росту и развитию молодняка, благоприятно влияют на продуктивные качества животных. Соли магния и кальция используются в качестве ветеринарных препаратов.

Ионы бария ядовиты, они входят в состав веществ, применяемых для борьбы с вредителями сельского хозяйства.

9.3.1 Краткая аналитическая характеристика второй группы катионов

Основной карбонат магния, карбонат кальция и бария в воде нерастворимы, тогда как сульфиды и хлориды растворяются хорошо. Групповой реагент-карбонат аммония в присутствии $\text{NH}_4\text{OH} + \text{NH}_4\text{Cl}$. В водных растворах все катионы бесцветны.

9.3.2 Качественные реакции катионов

второй аналитической группы

Действие группового реагента второй группы катионов

Карбонат аммония $(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$ является групповым реагентом на катионы Mg^{2+} , Ca^{2+} , Ba^{2+} . Кальций и барий с карбонатом аммония дают белые осадки CaCO_3 и BaCO_3 , а магний основную соль – $(\text{MgOH})_2\text{CO}_3$.

Выполнение реакций. Налить в пробирки по 0,5мл раствора MgSO_4 , CaCl_2 и BaCl_2 . В каждую пробирку прибавить равное количество 2 N раствора карбоната аммония и, если осадок не выпал, смесь нагреть.

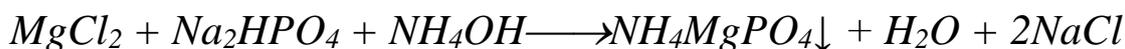
Что наблюдается? Написать уравнения реакций.

Растворы с осадком встряхнуть, разделить содержимое на две части, испытать растворимость всех осадков в 2N растворе HCl и насыщенном растворе NH_4Cl .

Описать явление. В чем особенность отношения основного карбоната магния к соли аммония?!

Реакции иона Mg^{2+}

Гидрофосфат натрия в присутствии NH_4OH и NH_4Cl образует с солями магния белый кристаллический осадок фосфата магния-аммония:



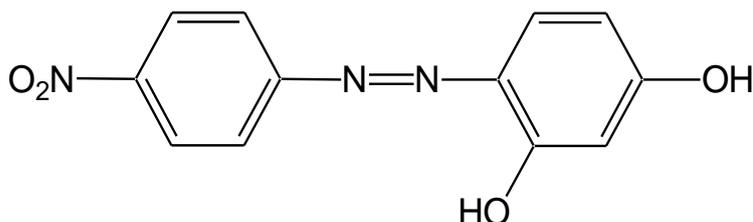
Осадок хорошо растворим в кислотах, малорастворим в воде и практически нерастворим в 2,5%-ном растворе аммиака. Проведению реакции мешают катионы, образующие труднорастворимые фосфаты: Mn^{2+} , Fe^{3+} , Al^{3+} , Ca^{2+} , Bi^{3+} , Cr^{3+} и т.п.

Предел обнаружения реакции составляет около 30 мкг/мл.

Выполнение реакции. В пробирку поместить 2-3 капли раствора соли магния, прибавить 3-4 капли 2N соляной кислоты, 2-3 капли раствора Na_2HPO_4 и каплю раствора фенолфталеина. Затем постепенно, по каплям, прибавить 2N раствора NH_4OH до появления исчезающей розовой окраски раствора. При этом наблюдается выпадение кристаллического осадка. Если магния мало, то осадок выпадает не сразу. В этом случае необходимо потереть стеклянной палочкой стенки пробирки и выждать 1-2 минуты.

Благодаря этой особенности, катионы магния часто относят к первой аналитической группе, так как при действии смеси NH_4OH , NH_4Cl , и $(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$ ионы кальция и бария осаждаются, а ионы магния остаются в растворе вместе с катионами калия, натрия и аммония.

Магнезон I



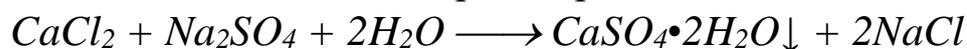
Магнезон в щелочном растворе в присутствии ионов магния дают синее окрашивание, обусловленное адсорбцией органического реагента гидроксидом магния. Ионы щелочных и щелочноземельных металлов не мешают этой реакции. Соли аммония препятствуют образованию $\text{Mg}(\text{OH})_2$ и поэтому должны быть удалены. Также должны быть замаскированы все катионы, образующие нерастворимые гидроксиды.

Предел обнаружения: с магнезоном I – 0,9 мкг.

Выполнение реакции. В белой фарфоровой чашке смешать 1-2 капли раствора соли магния, 1 каплю 2 N раствора щелочи и 1 каплю реагента. Красно-фиолетовая окраска последнего переходит в синюю.

Реакции иона Ca^{2+}

Серная кислота и растворимые сульфаты осаждают ионы кальция только из достаточно концентрированных растворов. При этом через несколько минут образуется белый кристаллический осадок $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, заметно растворимый в воде.



Предел обнаружения реакции 3 мкг/мл. Мешают ионы Sr^{2+} , Ba^{2+} , Pb^{2+} .

Выполнение реакции. Смешать 1 каплю раствора соли кальция и 1 каплю 2 N раствора H_2SO_4 . Кристаллы выпадают через несколько минут. Из разбавленных растворов кристаллы выпадают в виде длинных игл.

Оксалат аммония в нейтральной или уксуснокислой среде образует с ионами кальция кристаллический осадок оксалата кальция:



Оксалаты бария и стронция более растворимы, однако в присутствии больших количеств Ba^{2+} и Sr^{2+} возможно выпадение этих осадков.

Выполнение реакции. К 1-2 каплям горячего раствора соли кальция прибавить 2-3 капли раствора оксалата аммония. Наблюдается образование белого осадка. Наиболее полное выделение происходит из горячего раствора, содержащего небольшие количества аммиака.

Испытать растворимость осадка в соляной и уксусной кислотах. В какой из кислот осадок нерастворим?

Какой из катионов второй группы мешает открытию катиона кальция?

Реакции иона Ba^{2+}

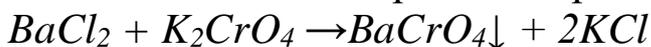
Серная кислота и растворимые сульфаты с ионами Ba^{2+} образуют белый кристаллический осадок сульфата бария BaSO_4 , нерастворимый в кислотах:



Проведению реакции мешают катионы, образующие с сульфат-ионами осадки: Ca^{2+} , Sr^{2+} , Pb^{2+} , Hg^{2+} .

Выполнение реакции. К 2-3 каплям соли бария добавить 2-3 капли серной кислоты или ее соли. Образуется белый осадок, нерастворимый в кислотах.

Хромат (K_2CrO_4) и дихромат ($\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$) калия в нейтральной и уксуснокислой среде образуют с ионами бария желтый кристаллический осадок хромата бария:



В присутствии катионов третьей группы для обнаружения катиона бария лучше использовать дихромат калия в растворе CH_3COONa .

Предел обнаружения реакции составляет около 2 мкг/мл.

Выполнение реакции. К 2-3 каплям раствора соли бария прибавить 2-3 капли раствора ацетата натрия и 3-4 капли раствора хромата или бихромата калия. Выпадает желтый осадок $BaCrO_4$. Для достижения полноты выпадения осадка, особенно в случае использования $K_2Cr_2O_7$, осаждение ведется в присутствии CH_3COONa .

Испытать растворимость осадка в 2N растворе HCl и CH_3COOH . В какой из кислот осадок нерастворим? На основании анализа растворимости этой соли объяснить роль ацетата натрия в данном процессе.

Отделение иона Ba^{2+}

Ионы бария, если они обнаружены в исследуемом растворе, мешают открытию ионов кальция и должны быть удалены. Это можно сделать следующим образом:

К 1 мл раствора соли бария прибавить равное количество насыщенного раствора хромата калия. Осадок отфильтровать. Фильтрат должен быть совершенно прозрачным. Если в фильтрате имеется муть, надо ещё раз пропустить его через тоже фильтр, подставив чистую пробирку. К части прозрачного фильтрата прибавить 1-2 капли хромата калия. Отсутствие осадка или мути укажет на полноту осаждения (о полноте осаждения можно судить и по окраске: фильтрат должен быть желтого цвета).

Таблица 6 – Реакции катионов второй группы

Реагенты	Катионы		
	Mg^{2+}	Ca^{2+}	Ba^{2+}
$(NH_4)_2CO_3$	Белый осадок $Mg(OH)_2CO_3$	Белый осадок $CaCO_3$	Белый осадок $BaCO_3$
$(NH_4)_2CO_3 + NH_4OH + NH_4Cl$	-	Белый осадок $CaCO_3$	Белый осадок $BaCO_3$
$Na_2HPO_4 + NH_4OH + NH_4Cl$	Белый кристаллический осадок	Белый осадок $CaHPO_4$	Белый осадок $BaHPO_4$

	NH_4MgPO_4		
Магнезон	Синий хлопьевидный осадок	-	-
$(\text{NH}_4)_2\text{C}_2\text{O}_4$	-	Белый осадок CaC_2O_4	Белый осадок BaC_2O_4
K_2CrO_4 или $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ + CH_3COONa	-	-	Желтый осадок BaCrO_4

**9.4 Методические указания к анализу смеси катионов
второй и первой групп
(Могут присутствовать ионы Mg^{2+} , Ca^{2+} , Ba^{2+} , K^+ , NH_4^+)**

Предварительное испытание на присутствие иона NH_4^+

а) со щелочью

Налить в пробирку 0,5мл исследуемого раствора, 0,5 мл 2 N раствора NaOH и смесь нагреть до кипения. В выделяющиеся пары внести влажную красную лакмусную бумажку (посинение бумажки указывает на присутствие ионов аммония).

б) с реактивом Несслера

К 0,5 мл реактива Несслера прибавить 2 капли исследуемого раствора. Выпадение красно-бурого осадка указывает на присутствие катиона аммония.

Если ионы аммония обнаружены, в целях экономии времени следует приступить к их удалению.

***Предварительное испытание на присутствие
ионов Ca^{2+} , Ba^{2+} или одного из них***

К 0,5 мл исследуемого раствора прилить до запаха раствор 2N раствор NH_4OH , затем раствора NH_4Cl и $(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$. Смесь нагреть. Выпадение белого осадка указывает на наличие в растворе ионов бария и кальция или одного из них.

Открытие этих ионов, если предварительное испытание дало положительный результат, производится при помощи дробных

реакций.

Открытие ионов Ba^{2+} дробной реакцией с хроматом калия

К 0,5 мл исследуемого раствора прилить равное количество раствора K_2CrO_4 . Выпадение желтого кристаллического осадка хромата бария, растворимого в 2N растворе HCl и нерастворимого в 2 N растворе CH_3COOH , указывает на присутствие иона бария.

Открытие ионов Ca^{2+} дробной реакцией с оксалатом аммония

Для удаления ионов бария (если они обнаружены) к 1 мл исследуемого раствора прибавить 1 мл насыщенного раствора K_2CrO_4 . Выпавший осадок хромата бария отфильтровать и выбросить. Убедившись в полноте осаждения ионов бария, к фильтрату прибавить 0,5 мл раствора $(NH_4)_2C_2O_4$. Выпадение осадка или появление мути оксалата кальция растворимого в 2 N растворе HCl и нерастворимого в 2 N растворе CH_3COOH , указывает на присутствие катиона кальция.

Если иона бария в задаче нет, оксалат аммония можно прибавлять к исследуемому раствору.

Открытие ионов Mg^{2+} дробной реакцией с магнезоном

В белую фарфоровую чашечку налить 1-2 капли магнезона, 3-4 капли 2 N раствора $NaOH$ (проверить реакцию среды индикаторной бумагой – она должна быть щелочной), смесь осторожно взболтать и вылить содержимое из чашечки. В небольшое количество жидкости, оставшейся на стенках, внести стеклянной палочкой каплю исследуемого раствора и содержимое перемешать. Появление синего хлопьевидного осадка указывает на наличие ионов магния (не путать с фиолетовым окрашиванием). Если результат недостаточно четок, прилить сразу же несколько капель дистиллированной воды.

Удаление иона NH_4^+

Для удаления ионов аммония (если они были обнаружены)

1 мл исследуемого раствора перенести в фарфоровую чашку и под тягой выпарить раствор, а затем прокалить сухой остаток до прекращения выделения белого дыма, после чего соскоблить его со

стенок и тщательно перемешать. Для проверки полноты удаления крупинку сухого остатка растворить в 1 мл вода и испытать полученный раствор реактивом Несслера. Отсутствие красно-бурого осадка указывает на то, что ионы аммония удалены полностью. Убедившись в полноте удаления ионов аммония, остаток смочить 1-2 каплями 20 % раствора CH_3COOH , растворить в 1-2 мл горячей воды и перелить в пробирку. Если раствор окажется мутным, его надо профильтровать через влажный фильтр.

Открытие иона K^+ гексанитрокобальтатом натрия

К 1 мл раствора, полученного после удаления иона аммония (если ионов аммония не было, то к 1 мл исследуемого раствора), прибавить 0,5 мл 20 % уксусной кислоты и 3-4 капли свежеприготовленного раствора $\text{Na}_3[\text{Co}(\text{NO}_2)_6]$. Выпадение желтого осадка (или постепенное появление желтой мути) указывает на наличие иона калия.

9.5 Катионы третьей группы (Fe^{2+} , Fe^{3+} , Co^{2+} , Mn^{2+} , Zn^{2+} , Al^{3+})

Металлы, образующие катионы III группы, в своем большинстве относятся к d-электронному семейству IV периода. Только алюминий является p-элементом III группы.

В ряду напряжении они стоят за щелочными и щелочно-земельными металлами и располагаются по своей активности в такой последовательности: Al, Mn, Zn, Fe, Co.

Гидроксиды этих металлов в воде нерастворимы; растворимых солей сравнительно немного и все они гидролизваны по катиону ($\text{pH} < 7$). Некоторые соли водных растворов вообще не образуют, так как гидролизуются полностью (сульфид алюминия, карбонаты алюминия и трехвалентного железа).

Все катионы третьей группы играют большую роль в растительных и животных организмах, они содержатся (хотя и в неодинаковых количествах) во всех типах почв.

Алюминий является широко распространенных минеральным почвообразователем. Высокое содержание подвижного алюминия в некоторых типах почв обуславливает (за счет ионообменных

процессов) вредную для растений повышенную кислотность почвенного раствора.

Железо, как и алюминий, входит в состав органоминеральных почвенных комплексов. Изменение соотношения ионов двух- и трехвалентного железа отражается на величине окислительно-восстановительных потенциалов почв.

Марганец, кобальт и цинк – важнейшие микроэлементы, недостаток которых приводит к заболеваниям растений и снижению их урожайности. Поэтому соли этих элементов в соответствующих дозах используются в качестве микроудобрений.

Цинковые микроудобрения особенно эффективны в период засухи.

Для сельскохозяйственных животных первостепенное значение имеет обеспечение организма железом, входящим в состав гемоглобина и окислительных ферментов. Недостаток железа в кормах (особенно у молодняка в подсосный период) приводит к малокровию – анемии.

Кобальт входит в состав витамина В₁₂. Его недостаток вызывает у животных авитаминоз, истощение, а иногда приводит даже к гибели их.

Цинк оказывает влияние на процессы пищеварения, рост и воспроизводительную способность животных.

Марганец участвует в обмене белков, углеводов и жиров, концентрируясь главным образом в костях, печени и почках.

Соединения цинка применяют в ветеринарии; сульфат железа – для борьбы с некоторыми заболеваниями растений (хлорозом и др.).

9.5.1 Краткая аналитическая характеристика третьей группы катионов

Карбонаты и сульфиды железа, марганца, цинка и алюминия нерастворимы в воде, либо разлагается водой с образованием гидроксидов.

Сульфиды, карбонаты и гидроксиды растворимы в кислотах.

Групповой реагент – сульфид аммония в присутствии $\text{NH}_4\text{OH} + \text{NH}_4\text{Cl}$.

Хлориды катионов этой группы в воде растворимы. Отдельные

катионы третьей группы проявляет склонность к комплексообразованию (ионы цинка, двух- и трехвалентного железа и кобальта) к окислительно-восстановительным реакциям (ионы марганца, двух- и трехвалентного железа и кобальта); образуют амфотерные гидроксиды (ионы алюминия и цинка); в водных растворах имеют окраску (ионы кобальта, двух и трехвалентного железа). Растворы солей катионов третьей группы в результате гидролиза имеют кислую реакцию.

9.5.2 Качественные реакции катионов второй аналитической группы

Действие группового реагента – щелочи

К 0,5 мл раствора FeSO_4 , FeCl_3 , CoCl_2 , MnSO_4 , ZnSO_4 , AlCl_3 прилить по 1-2 капли 2 N раствора NaOH . Затем в каждую пробирку прилить его избыток.

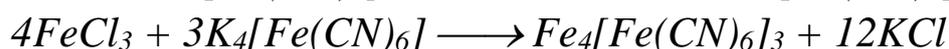
Что наблюдается? Записать уравнения реакций. Описать явление. Составить уравнения реакций растворения осадков (для тех случаев, когда растворение произошло). Какие из катионов третьей группы проявляют амфотерный характер? Какие растворимые в воде соли они образуют?

Получить еще раз осадок гидроксида цинка и обработать его при встряхивании пробирки несколькими каплями раствора гидроксида аммония до исчезновения осадка.

Написать уравнение реакции комплексообразования.

Реакция иона Fe^{2+}

Гексацианоферрат (III) калия $\text{K}_3[\text{Fe}(\text{CN})_6]$ образует с Fe^{2+} темно-синий осадок турнбулевой сини, при низкой концентрации образуется синий раствор. По современным данным, состав этого осадка совпадает с составом берлинской лазури. Реакция идет по уравнениям:



Различие в окраске берлинской лазури и турнбулевой сини объясняется тем, что составу осадка не полностью соответствует приведенная выше формула. В частности, в состав соединения входят

ионы калия и содержание их меняется в зависимости от условий осаждения. Осадок практически нерастворим в кислотах, но разлагается щелочами.

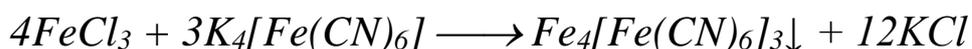
Обнаружению Fe^{2+} мешают большие концентрации Fe^{3+} . Осадки с гексацианоферратом (III) калия образуют катионы Ag^+ , Hg_2^{2+} , Pb^{2+} , Bi^{3+} , Cd^{2+} , Mn^{2+} , Co^{2+} , но все эти осадки сравнительно слабо окрашены и практически не мешают обнаружению Fe^{2+} . При подкислении раствора многие гексацианоферраты (III) растворяются и окраска турнбулевой сини становится более заметной.

Предел обнаружения реакции 0,1 мкг/мл.

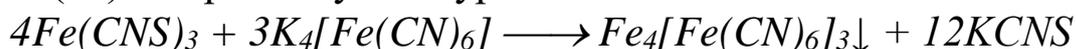
Выполнение реакции. К 1 капле раствора $FeSO_4$ прибавить 1 каплю 2 $NHCl$ и 1 каплю раствора $K_3[Fe(CN)_6]$. В присутствии Fe^{2+} появляется синее окрашивание.

Реакция иона Fe^{3+}

Гексацианоферрат (II) калия $K_4[Fe(CN)_6]$ выделяет из кислых растворов темно-синий осадок берлинской лазури, нерастворимый в кислотах:

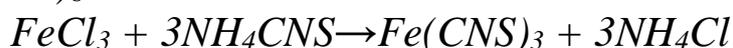


Обнаружению Fe^{3+} данной реакцией мешают анионы F^- , PO_4^{3-} , $C_2O_4^{2-}$, тартраты, связывающие его в прочные комплексы, и большие количества Cu^{2+} и Hg^{2+} , образующие окрашенные осадки. Очень характерным для обнаружения Fe^{3+} является переход тиоцианата железа (III) в берлинскую лазурь:



Выполнение реакции. К 3-4 каплям анализируемого раствора прибавить 1 каплю воды, 2-3 капли $2NH_2SO_4$ и 3-4 капли раствора NH_4CNS . Затем к полученному раствору прибавить 3-4 капли раствора $K_4[Fe(CN)_6]$. Переход кроваво-красной или розовой окраски тиоцианата железа в синюю, обусловленную образованием берлинской лазури, указывает на присутствие Fe^{3+} .

Тиоцианат аммония или тиоцианат калия при взаимодействии с ионами Fe^{3+} образует смесь окрашенных в кроваво-красный цвет растворимых комплексов $FeCNS^{2+}$, $Fe(CNS)_2^+$, ..., $Fe(CNS)_6^{3-}$.



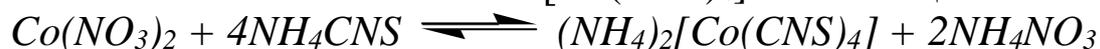
Реакцию следует проводить в кислой среде, чтобы предотвратить гидролиз соли железа (III). Если окрашенное соединение извлекать каким-либо органическим растворителем, например, изоамиловым спиртом, чувствительность реакции повышается. Анионы, связывающие железо в более прочные комплексы, F^- , PO_4^{3-} , $C_2O_4^{2-}$, мешают этой реакции.

Предел обнаружения реакции 5 мкг/мл.

Выполнение реакции. В пробирку поместить 1 каплю раствора $FeCl_3$, прибавить 1 каплю 2N раствора HNO_3 и 1 каплю раствора NH_4CNS . В присутствии Fe^{3+} появляется кроваво-красное окрашивание. Реакцию можно проводить капельным методом на бумаге.

Реакция иона Co^{2+}

Тиоцианат аммония (или калия) взаимодействует с ионами с образованием комплексного иона $[Co(CNS)_4]^{2-}$ синего цвета:



В водном растворе равновесие этой реакции сильно сдвинуто влево и для образования комплекса требуется большой избыток тиоцианата. Даже в этом случае комплексный ион в значительной мере диссоциирован. При прибавлении к водному раствору какого-либо органического растворителя (этилового спирта, ацетона, эфира, изоамилового спирта) диссоциация комплексного иона заметно подавляется. Этой реакции мешают ионы Fe^{3+} , образующие комплексное соединение кроваво-красного цвета, которое также извлекается органическими растворителями и маскирует окраску тиоцианата кобальта. Мешающее влияние Fe^{3+} устраняют, связывая его в прочные фторидные комплексы.

Предел обнаружения 3 мкг.

Выполнение реакции. К 1-2 каплям раствора $CoCl_2$ прибавить на кончике шпателя NH_4CNS (или $KCNS$) и 3-5 капель изоамилового спирта. В синий цвет окрашивается слой органического растворителя.

Реакция иона Mn^{2+}

Пероксид водорода в щелочной среде окисляет Mn^{2+} до оксогидроксида марганца (IV) $MnO(OH)_2$:



Предел обнаружения 0,1 мкг/мл.

Выполнение реакции. К 1 капле раствора соли Mn^{2+} прибавить 1 каплю 2 N NaOH, 2-3 капли 3%-ного раствора H_2O_2 . Выпадает осадок темно-бурого цвета.

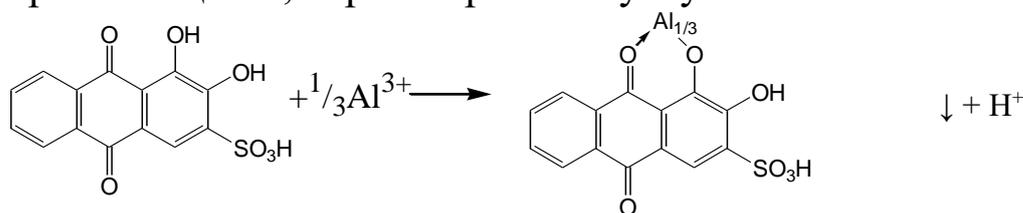


Осадку дать осесть на дно пробирки, жидкость с осадком слить, оставив небольшое количество осадка на стенках пробирки, прибавить 1 мл насыщенного раствора гидрооксалата калия (KHC_2O_4), смесь энергично встряхнуть и нагреть до полного растворения осадка.

Что наблюдается? Описать явление.

Реакция иона Al^{3+}

Ализариновый красный с ионами алюминия (III) в щелочной среде образует малорастворимое внутрикомплексное соединение ярко-красного цвета, нерастворимое в уксусной кислоте:



Ионы Fe^{3+} , Bi^{3+} , MoO_4^{2-} , мешают этой реакции, т.к. дают окрашенные осадки.

Предел обнаружения определения 0,1 мкг/мл.

Выполнение реакции. Каплю раствора соли алюминия нанести на квадратный листок обычной фильтровальной бумаги и подержать бумагу 1-2 минуты в парах аммиака над склянкой с 25 % раствором NH_4OH . В центр влажного пятна нанести каплю ализарина и снова подержать в парах аммиака. Пятно обработать 2N раствором CH_3COOH . Для сравнения сделать «холостой опыт»: повторить все вышеописанные операции, взяв вместо раствора соли алюминия каплю дистиллированной воды.

Какого цвета пятно образуется при действии ализарина? Сохраняется ли оно после обработки уксусной кислотой?

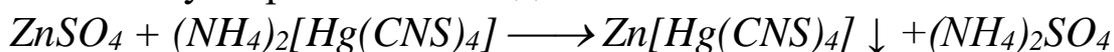
Вышеописанным опытом можно открыть ион алюминия в присутствии всех катионов трех групп, кроме трехвалентного железа и марганца. Если ионы трехвалентного железа и марганца

обнаружены, исследование проводится по следующей методике: В отдельной пробирке слить по 0,5 мл раствора солей алюминия и трехвалентного железа. Каплю полученной смеси нанести на фильтровальную бумагу, пропитанную раствором желтой кровяной соли ($K_4[Fe(CN)_6]$).

Когда капля впитается, в центр образовавшегося пятна нанести каплю воды, при этом ионы железа будут осаждаться в центре пятна, а ионы алюминия диффундируют на периферию, где и могут быть обнаружены. Для этого пятно подержать в парах аммиака, и обработать уксусной кислотой. Наблюдать образование розового - красного кольца алюминиевого лака ализарина.

Реакция иона Zn^{2+}

Тетрароданомеркуриат аммония при действии на соли цинка дает синий осадок $Zn[Hg(CNS)_4]$. Прибавление 1-2 капель раствора соли кобальта ускоряет его выпадение:



Реакции мешают ионы: Fe^{2+} , Fe^{3+} , Ni^{2+} , Co^{2+} . Если ионы железа присутствуют, перед прибавлением реагента к раствору следует прибавить немного раствора NaF и взболтать (образуется комплексный ион $[FeF_6]^{3-}$).

Выполнение реакции. К 0,5 мл 0,1 % раствора хлорида кобальта прилить равный объем раствора реагента и пробирку встряхнуть. К полученной смеси прибавить несколько капель раствора соли цинка и содержимое пробирки снова сильно взболтнуть. При проведении реакции полезно прибавить 1-2 мл амилового спирта: тогда осадок при взбалтывании соберется у поверхности соприкосновения органического растворителя с водой.

Что наблюдается? Записать уравнения реакций. Описать явление.

Таблица 7 – Реакции катионов третьей группы

Реагенты	Катионы					
	Fe^{2+}	Fe^{3+}	Co^{2+}	Mn^{2+}	Zn^{2+}	Al^{3+}
$(NH_4)_2S$ или Na_2S	Черный осадок FeS	Черный осадок Fe_2S_3	Черный осадок CoS	Телесного цвета MnS	Белый осадок ZnS	Белый осадок $Al(OH)_3$

NaOH в избытке	Грязно-зеленый осадок $\text{Fe}(\text{OH})_2$	Бурый осадок $\text{Fe}(\text{OH})_3$	Синий осадок $\text{Co}(\text{OH})_2$	Темно-бурый осадок $\text{Mn}(\text{OH})_2$	Образование цинката, осадка нет	Образование алюмината осадка нет
NH_4OH в избытке	$\text{Fe}(\text{OH})_2$	$\text{Fe}(\text{OH})_3$	Образование комплекса, осадка нет	$\text{Mn}(\text{OH})_2$	Образование комплекса, осадка нет	$\text{Al}(\text{OH})_3$
$\text{K}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6]$	Белый осадок	Синий осадок $\text{Fe}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6]_3$	-	-	-	-
$\text{K}_3[\text{Fe}(\text{CN})_6]$	Синий осадок $\text{Fe}_3[\text{Fe}(\text{CN})_6]_2$	-	-	-	-	-
KCNS или NH_4CNS	-	Кроваво-красное окрашивание	Синее окрашивание	-	-	-
NaOH + H_2O_2	$\text{Fe}(\text{OH})_3$	$\text{Fe}(\text{OH})_3$	Темно-бурый осадок $\text{Co}(\text{OH})_3$	Черно-бурый осадок $\text{MnO}(\text{OH})_2$	$\text{Zn}(\text{OH})_2$	$\text{Al}(\text{OH})_3$

9.6 Методические указания к анализу смеси катионов третьей группы

(Могут присутствовать катионы Fe^{2+} , Fe^{3+} , Mn^{2+} , Zn^{2+} , Al^{3+})

Открытие иона Fe^{2+} дробной реакцией с гексацианоферратом (III) калия

К 0,5 мл анализируемого раствора прибавить несколько капель раствора соляной кислоты и 0,5 мл раствора реагента.

Появление синего осадка турнбулевой сини или синей окраски раствора указывает на присутствие двухвалентного железа.

Открытие иона Fe^{3+} дробной реакцией

с гексацианоферратом (II) калия

К 1 мл анализируемого раствора прибавить несколько капель соляной кислоты и 0,5 мл раствора реагента. Выпадение синего осадка или появление синей окраски берлинской лазури указывает на присутствие катиона трехвалентного железа. Выпадение белого осадка дает предварительные указания на присутствие катионов цинка и марганца (или одного из них).

Открытие иона Fe^{3+} дробной реакцией с роданидом калия (или аммония)

К 1 мл анализируемого раствора прибавить равное количество раствора соляной кислоты и несколько капель раствора роданида калия. Появление кроваво-красной окраски указывает на присутствие катиона трехвалентного железа.

Открытие иона Mn^{2+} дробной реакцией с перекисью водорода и гидроксидом натрия

К 0,5 мл анализируемого раствора прибавить 1 мл 2 N раствора гидроксида натрия, 1-2 капли 3 % раствора перекиси водорода и пробирку встряхнуть.

Появление бурого (почти черного) осадка дает указание на присутствие катиона марганца. Если в растворе обнаружены катионы железа, не обходима дополнительная проверка полученного осадка. Для этой цели дать осадку осесть на дно пробирки, и вылить содержимое, оставив небольшое количество осадка на стенках. Прилить к осадку 1 мл насыщенного горячего раствора гидрооксалата калия и сильно встряхнуть.

Появление через некоторое время малиново-красной окраски раствора подтверждает присутствие катионов марганца.

Открытие иона Zn^{2+} дробной реакцией с тетраданомеркуриатом аммония

К 0,5 мл 0,1 % раствора хлорида кобальта прилить равный объем раствора тетраданомеркуриата аммония и жидкость взболтать.

К полученной смеси прибавить несколько капель исследуемого

раствора и снова сильно взболтать.

Выпадение синего, голубого или зеленовато-голубого осадка указывает на присутствие иона цинка.

(При наличии ионов трехвалентного железа, маскирующих реакцию, перед прибавлением реагента исследуемый раствор надо обработать 0,5 мл раствора фторида натрия для связывания ионов железа в устойчивое комплексное соединение).

Открытие иона Al^{3+} дробной реакцией с ализарином

а) Если ионов трехвалентного железа или марганца в исследуемом растворе нет, каплю этого раствора нанести на квадратик обычной фильтровальной бумаги и поместить бумагу в пары аммиака (подержать над отверстием склянки с 25 % раствором аммиака). Затем прибавить каплю раствора ализарина и снова подержать в парах аммиака.

Полученное пятно обработать 20 % раствором уксусной кислоты. При наличии ионов алюминия отчетливо проступает розово-красная окраска, в отсутствие ионов алюминия – пятно желтеет.

б) Если ионы трехвалентного железа или марганца обнаружены каплю исследуемого раствора нанести на фильтровальную бумагу пропитанную раствором желтой кровяной соли. Дать капле впитаться, в центр образовавшегося пятна нанести каплю воды. При этом мешающие ионы задерживаются в виде осадка в центре пятна, а ионы алюминия (если они есть) диффундируют на периферию. Полученное пятно обработать парами аммиака, обвести по наружному краю раствором ализарина, снова внести пары аммиака и обработать 20 % уксусной кислотой. При наличии ионов алюминия образуется розово-красное кольцо.

9.7 Методические указания к анализу смеси катионов третьей, второй и первой групп

(Могут присутствовать ионы:



Предварительное испытание на присутствие иона NH_4^+

а) со щелочью

Налить в пробирку 0,5 мл исследуемого раствора, 0,5 мл 2 N раствора NaOH и смесь нагреть до кипения. В выделяющиеся пары, не касаясь стенок пробирок внести влажную красную лакмусную бумажку (посинение бумажки указывает на присутствие ионов аммония).

Если при действии щелочи появился буроватый осадок, что указывает предварительно на наличие ионов железа, эти ионы необходимо (в новой порции раствора) осадить гидроксидом натрия. Осадок отфильтровать и выбросить, а испытание реактивом Несслера проводить в фильтрате.

б) с реактивом Несслера

К 0,5 мл реактива Несслера прибавить 2 капли исследуемого раствора. Выпадение красно-бурого осадка указывает на присутствие катиона аммония.

Если ионы аммония обнаружены, в целях экономии времени следует приступать к их удалению.

Открытие ионов Ba^{2+} дробной реакцией с дихроматом калия

К 0,5 мл анализируемого раствора прибавить 0,5 мл раствора CH_3COONa и 0,5 мл раствора $K_2Cr_2O_7$. Выпадение желтого кристаллического осадка хромата бария, нерастворимого в уксусной и растворимого в соляной кислотах, указывает на присутствие в растворе иона бария.

Открытие иона Ca^{2+} дробной реакцией с оксалатом аммония

Перед открытием иона кальция необходимо удалить из анализируемого раствора мешающие ионы, если они были обнаружены.

Для отделения ионов бария использовать насыщенный раствор хромата калия, а для отделения ионов железа, марганца и цинка насыщенный раствор $K_3[Fe(CN)_6]$. Осадок отфильтровать, проверить полноту осаждения и к совершенно прозрачному фильтрату, прилить 0,5 мл $(NH_4)_2C_2O_4$.

Выпадение кристаллического осадка (или появление мути) оксалата кальция, растворимого в соляной и нерастворимого в уксусной кислоте, указывает на присутствие катиона кальция.

Если мешающие ионы отсутствуют, оксалат аммония можно

приливать к отдельной порции исследуемого раствора.

Открытие иона Mg^{2+} дробной реакцией с гидрофосфатом натрия

Перед открытием катиона магния надо отделить ионы кальция, бария, железа, марганца и цинка.

Если катионы третьей группы не обнаружены, исследование сводится к анализу смеси катионов первых двух групп в соответствии с методическими указаниями, и изложенными на странице 76.

Для этого к 0,5 мл исследуемого раствора прилить 0,5 мл насыщенного NH_4Cl (чтобы удержать ионы магния в растворе) 0,5 мл 2 N раствора NH_4OH , одну каплю 3 % раствора перекиси водорода (если обнаружены ионы двухвалентного железа или марганца), 0,5 мл насыщенного раствора карбоната аммония и смесь нагреть.

Осадок отфильтровать и выбросить.

К прозрачному фильтрату прилить 0,5 мл раствора гидрофосфата натрия.

Появление (иногда через 20-30 минут) характерных мелких кристалликов магнийаммоний фосфата указывает на присутствие катиона магния.

Открытие иона K^+ гексанитрокобальтатом натрия

Если в исследуемом растворе отсутствуют ионы аммония и двухвалентного железа, несколько капель свежеприготовленного раствора реагента прибавить непосредственно к 0,5 мл исследуемого раствора в присутствии 1-2 капель уксусной кислоты.

Выпадение желтого осадка или появление желтой мути укажет на наличие иона калия. Если исследуемый раствор содержит ионы аммония, реакцию следует проводить в растворе, полученном после удаления этих ионов. Ионы двухвалентного железа (если они обнаружены) удалить следующим образом: к 0,5 мл раствора, лишенного ионов аммония, а если их не было, то к 0,5 мл исследуемого раствора прибавить 1 мл раствора карбоната натрия, смесь нагреть до кипения, осадок отфильтровать и выбросить.

К 1 мл прозрачного фильтрата прибавить по каплям 20 %

уксусной кислоты до слабокислой реакции и несколько капель свежеприготовленного раствора $\text{Na}_3[\text{Co}(\text{NO}_2)_6]$.

При наличии ионов калия выпадает желтый осадок или появляется желтая муть.

Перед окончательным выводом полезно выждать 5-6 минут.

10 КАЧЕСТВЕННЫЕ РЕАКЦИИ ВАЖНЕЙШИХ АНИОНОВ

10.1 Аналитическая классификация анионов

Анионы, как и катионы, подразделяют на группы по их отношению к некоторым реактивам. В настоящем пособии принято подразделение анионов на три группы в зависимости от растворимости солей бария и серебра соответствующих кислот.

Таблица 8– Классификация анионов

№ группы	Анионы, относящиеся к данной группе	Растворимость солей	Групповой реагент
1	SO_4^{2-} ; CO_3^{2-} ; PO_4^{3-} ; SiO_3^{2-}	Соли бария нерастворимы в воде	Хлорид бария в нейтральном растворе
2	Cl^- ; Br^- ; I^-	Соли серебра нерастворимы ни в воде, ни в разбавленной азотной кислоте	Нитрат серебра в присутствии азотной кислоты
3	NO_3^- ; NO_2^-	Соли бария и серебра растворимы в воде	Нет

10.2 Анионы первой группы (SO_4^{2-} ; CO_3^{2-} ; PO_4^{3-} ; SiO_3^{2-})

Сульфат-ион является анионом серной кислоты. Это кислота двухосновная, сильная (уступает по силе только азотной и галогенводородным кислотам), диссоциирует ступенчато:



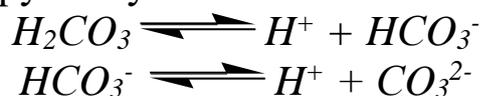
Концентрированная серная кислота (94%) имеет плотность 1,84 г/см³ и является сильным окислителем. Сульфат-ион бесцветен. Серная кислота образует соли средние – сульфаты и кислые –

гидросульфаты. Большая их часть растворима в воде. Малорастворимыми являются соли бария, стронция, свинца, одновалентной ртути, серебра и отчасти кальция.

Соли серной кислоты широко применяются в сельском хозяйстве. Сульфат кальция – гипс – используется для гипсования почв; сульфат аммония – в качестве азотного удобрения; железный и медный купорос – для опрыскивания виноградников и плодовых деревьев. Сульфаты меди, магния, натрия, а также алюмокалиевые квасцы применяют в качестве лечебных средств в ветеринарной практике.

Сульфаты меди, магния, железа, цинка, марганца и меди используются в качестве минеральных подкормок для сельскохозяйственных животных.

Карбонат-ион является анионом угольной кислоты, в свободном состоянии неизвестной. Эта кислота очень слабая, двухосновная, диссоциирует ступенчато:



Карбонат-ион бесцветен. Угольная кислота образует соли средние – карбонаты и кислые – гидрокарбонаты (бикарбонаты). Из карбонатов в воде растворимы только соли щелочных металлов и аммония. Растворы карбонатов щелочных металлов имеют вследствие гидролиза щелочную реакцию. Под действием кислот более сильных, чем угольная, все карбонаты разлагаются с выделением углекислого газа.

Карбонаты кальция и магния в виде известняка ($CaCO_3$) и доломитовой муки ($CaCO_3 \cdot MgCO_3$) используются в сельском хозяйстве для известкования почв и в качестве минеральной подкормки для животных, бикарбонат натрия ($NaHCO_3$) в хлебопечении и ветеринарии; карбонат натрия (Na_2CO_3) в качестве моющего и дезинфицирующего средства в животноводческих помещениях. Бикарбонаты кальция ($Ca(HCO_3)_2$) и магния ($Mg(HCO_3)_2$) обуславливают временную жесткость воды.

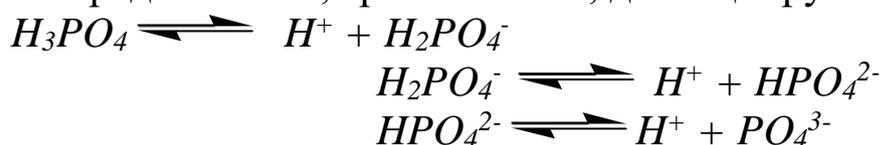
Силикат-ион является анионом кремневой, точнее метакремневой кислоты. Это очень слабая двухосновная кислота, диссоциирует ступенчато:





Силикат-ион бесцветен. Из солей кремневых кислот – силикатов – растворимыми являются только соли натрия и калия (так называемые растворимые стекла). Растворы этих солей имеют вследствие гидролиза сильнощелочную реакцию. Силикаты составляют основу горных пород и являются важнейшей минеральной частью почвы. Растворимые силикаты натрия и калия используют для опрыскивания растений (внекорневой подкормки), так как кремний (Si) обладает сильным профилактическим действием против грибного заболевания – настоящей мучнистой росы.

Фосфат-ион является анионом ортофосфорной кислоты. Это кислота средней силы, трехосновная, диссоциирует ступенчато:



Фосфорная кислота – твердое вещество – бесцветные, расплывающиеся на воздухе кристаллы, хорошо растворимые в воде.

Фосфат-ион бесцветен. Фосфорная кислота образует средние соли – трехзамещенные (фосфаты) и кислые двухзамещенные (гидрофосфаты) и однозамещенные (дигидрофосфаты).

Растворимыми в воде являются из трех- и двухзамещенных фосфатов только соли щелочных металлов и аммония, а из однозамещенных – также соли кальция. Остальные фосфаты в воде нерастворимы. Реакция водных растворов дигидрофосфатов щелочных металлов кислая, а гидрофосфатов и фосфатов – щелочная.

Соли фосфорной кислоты широко используются в сельском хозяйстве в качестве удобрений. Важнейшие фосфорные удобрения следующие: суперфосфат $Ca(H_2PO_4)_2 \cdot 2CaSO_4$, двойной суперфосфат $Ca(H_2PO_4)_2$, преципитат $CaHPO_4 \cdot 2H_2O$, фосфоритная мука $Ca_3(PO_4)_2$, томас-шлак $Ca_3(PO_4)_2 \cdot CaO$, аммонизированный суперфосфат $NH_4H_2PO_4 \cdot CaHPO_4$, аммофос $NH_4H_2PO_4$, диаммофос $(NH_4)_2HPO_4$. Фосфат-ионы входят в состав различных сложных удобрений.

У сельскохозяйственных животных фосфаты в наибольшем количестве содержатся в костях. Анионы фосфорной кислоты являются составной частью различных органических соединений, в том числе аккумулятора энергии АТФ и носителя наследственности

ДНК. Фосфорно-кальциевые соли применяются в животноводстве в качестве минеральной подкормки.

10.2.1 Краткая аналитическая характеристика анионов первой аналитической группы

Все анионы первой группы образуют соли бария, нерастворимые в воде. Сульфат бария нерастворим также и в разбавленных кислотах. Карбонат, силикат и фосфат бария в разбавленных кислотах легко растворяются и из кислых растворов, следовательно, в осадок не выпадают (силикат бария в кислой среде дает аморфный осадок кремниевой кислоты).

Групповой реагент – хлорид (или нитрат) бария в нейтральном или слабощелочном растворе. Соли серебра, образуемые анионами первой группы, растворимы в разбавленных кислотах, а сернокислое серебро умеренно растворяется даже в воде.

10.2.2 Качественные реакции анионов первой аналитической группы

Реакции иона SO_4^{2-} .

Сульфат-ион обычно обнаруживают в виде белого кристаллического осадка $BaSO_4$, практически нерастворимого в соляной и азотной кислотах.

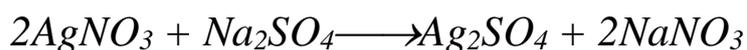


Предел обнаружения 10 мкг.

Выполнение реакции. К 5 каплям раствора сульфата натрия прибавляют 2-3 капли $2NHCl$, затем 2-3 капли раствора $BaCl_2$ и взбалтывают. В присутствии SO_4^{2-} выпадает белый кристаллический осадок.

Испытать растворимость осадка в 2 N соляной и азотной кислотах.

Нитрат серебра не дает осадка с разбавленными растворами сульфатов, так как Ag_2SO_4 довольно хорошо растворим в воде. Однако в концентрированных растворах сульфатов осадок Ag_2SO_4 (белого цвета) может образовываться.



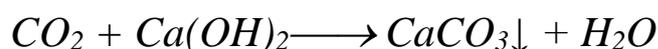
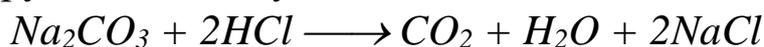
Выполнение реакции. К 1-2 каплям раствора сульфата натрия прибавляют 2-3 мл дистиллированной воды и 3-4 капли нитрата серебра и взбалтывают.

Реакции иона CO_3^{2-} .

Хлорид бария дает с ионом CO_3^{2-} дает белый осадок BaCO_3 , растворимый в кислотах, с выделением пузырьков CO_2 .

Выполнение реакции. К 0,5 мл раствора карбоната натрия и прибавить равное количество раствора хлорида бария. Испытать растворимость осадка в 2 N соляной и азотной кислотах.

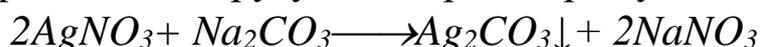
Разбавленные кислоты, в т.ч. и уксусная, разлагают карбонаты с выделением углекислого газа, который можно обнаружить по помутнению известковой или баритовой воды:



Предел обнаружения 10 мкг.

Выполнение реакции. К 0,5 мл раствора карбоната натрия или калия прилить равное количество 2N HCl. Быстро закрыть пробирку с пипеткой, содержащей 2-3 капли известковой воды. Слегка постукивая по пробирке, наблюдать помутнение известковой воды.

Нитрат серебра дает белый осадок Ag_2CO_3 растворимый в кислотах с выделением CO_2 . При действии HCl на осадок Ag_2CO_3 превращается в другую малорастворимую соль – AgCl.



Выполнение реакции. К 0,5 мл раствора карбоната натрия или калия прилить равное количество нитрата серебра.

Испытать растворимость осадка в 2 N азотной кислоте.

Реакции иона SiO_3^{2-} .

Хлорид бария дает белый осадок силиката бария. Кислоты разлагают осадок с образованием студенистой метакремневой кислоты H_2SiO_3 .



Выполнение реакции. К 0,5 мл раствора силиката натрия и прибавить равное количество раствора хлорида бария.

Испытать растворимость осадка в 2 N соляной и азотной кислотах.

Нитрат серебра дает желтый осадок силиката серебра. Кислоты разлагают осадок с образованием студенистой метакремниевой кислоты.



Выполнение реакции. К 0,5 мл раствора силиката натрия и прибавить равное количество раствора нитрата серебра. Испытать растворимость осадка в 2 N соляной и азотной кислотах.

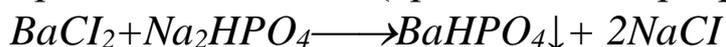
Хлорид аммония выделяет из растворов силикатов кремневую кислоту в виде белого студенистого осадка – геля.



Выполнение реакции. К 0,5 мл раствора силиката натрия и прибавить на кончике шпателя кристаллического хлорида аммония. Смесь нагреть.

Реакции иона PO_4^{3-} .

Хлорид бария дает с ионом PO_4^{3-} дает белый осадок $BaHPO_4$, растворимый в кислотах (кроме H_2SO_4 превращающего его в $BaSO_4$).



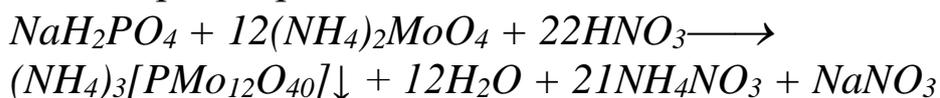
Выполнение реакции. К 0,5 мл раствора гидрофосфата натрия и прибавить равное количество раствора хлорида бария. Испытать растворимость осадка в 2 N соляной и азотной кислотах.

Нитрат серебра дает желтый осадок фосфата серебра, растворимый в HNO_3 и в NH_4OH .



Выполнение реакции. К 0,5 мл раствора гидрофосфата натрия прилить равное количество раствора нитрата серебра. Испытать растворимость осадка в 2 N соляной и азотной кислотах.

Молибденовая жидкость (азотнокислый раствор молибдата аммония $(NH_4)_2MoO_4$) из азотнокислых растворов осаждает желтый осадок молибдофосфата аммония, легко растворяющийся в щелочах и аммиаке и нерастворимый в азотной кислоте:



Осадок молибдофосфата растворим в избытке фосфата, поэтому реактив нужно брать в большом избытке. Мешают восстановители SO_3^{2-} , $\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$, S^{2-} , Fe^{2+} , Sn^{2+} , т.к. в их присутствии образуется растворимая «молибденовая синь». Силикат-ионы образуют аналогичные соединения.

Выполнение реакции. К 1-2 каплям раствора фосфата прибавить 8-10 капель молибденовой жидкости и нагреть. Дать постоять. В зависимости от количества фосфата может выпасть желтый осадок (если фосфата много) или появиться желтое окрашивание раствора (если фосфата мало).

Таблица 9 – Реакции анионов первой группы

Реагенты	Анионы			
	SO_4^{2-}	CO_3^{2-}	SiO_3^{2-}	PO_4^{3-}
BaCl_2 в нейтральной среде	Белый Осадок BaSO_4 нераств. в кислотах	Белый Осадок BaCO_3	Белый Осадок BaSiO_3	Белый Осадок BaHPO_4
AgNO_3 в нейтральной среде	-	Белый Осадок Ag_2CO_3	Желтый осадок Ag_2SiO_3	Желтый осадок Ag_3PO_4
HCl , HNO_3		Выделение CO_2	Белый студенистый осадок H_2SiO_3	-
NH_4Cl (кристаллы) при нагревании	-	-	Белый студенистый осадок H_2SiO_3	-
Молибденова я жидкость при кипячении	-	-	Желтое окрашивани е	Желтый кристаллическ ий осадок фосфомолибда

10.3 Анионы второй группы (Cl⁻, Br⁻, J⁻)

Хлорид-ион является анионом хлороводородной (соляной) кислоты, представляющей собой раствор газообразного хлороводорода в воде. Это кислота одноосновная, сильная. Диссоциирует по уравнению:



Концентрированная соляная кислота (36%) имеет плотность 1,19 г/мл. Хлорид-ион бесцветен. Соли соляной кислоты – хлориды – большей частью хорошо растворимы в воде. Нерастворимыми являются хлориды серебра, свинца и одновалентной ртути и меди.

Бромид-ион является анионом бромоводородной кислоты, представляющей собой водный раствор газообразного бромоводорода. Это кислота одноосновная, сильная. Диссоциирует по уравнению:



Бромид-ион бесцветен. Соли бромистоводородной кислоты – бромиды – в основном хорошо растворяются в воде. Нерастворимыми являются бромиды серебра, свинца и одновалентной ртути и меди.

По отношению к окислителям бромиды менее устойчивы, чем хлориды.

Иодид-ион является анионом иодоводородной кислоты, представляющий собой водный раствор иодоводорода. Это кислота одноосновная, более сильная, чем соляная. Диссоциирует по уравнению:



Иодид-ион бесцветен. Соли иодоводородной кислоты – иодиды – в основном хорошо растворяются в воде. Нерастворимыми являются соли серебра, свинца, ртути и одновалентной меди.

Анионы Cl⁻ и J⁻ имеют существенное биологическое и сельскохозяйственное значение. Хлорид-ион всегда присутствует в природных водах. Имеется он и в водных вытяжках из почвы. Почвы, содержащие в верхнем слое более 2 % солей, считают засоленными. При этом нередко наблюдается хлоридное засоление почв,

вызываемое главным образом солями NaCl , CaCl_2 и MgCl_2 .

Ионы хлора входят в состав таких удобрений, как хлорид аммония NH_4Cl , хлорид калия KCl , сильвинит $\text{KCl} \cdot \text{NaCl}$, калийная соль $\text{KCl} + \text{KCl} \cdot \text{NaCl}$, каинит $\text{KCl} \cdot \text{MgSO}_4 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$.

Однако ряд культур – табак, огурцы, гречиха, картофель, лен и др. проявляют чувствительность к хлору, т.е. от действия хлоридов снижается урожайность и качество получаемой продукции. Под данные культуры следует отдавать предпочтение удобрениям, которые не содержат хлорид-ион.

Сулему HgCl_2 и хлорид бария $\text{BaCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ применяют как сельскохозяйственные яды.

Поваренная соль необходима в животноводстве. Наконец, свободная хлороводородная кислота содержится в желудочном соке млекопитающих и играет важную роль в пищеварении.

Бромиды обладают свойством успокаивать центральную нервную систему.

Соединения иода – постоянная составная часть организмов растений и животных. Последние получают иод с кормами и питьевой водой. Ионы I^- накапливаются тканями в виде иод-органических соединений; особенно много иода содержится в щитовидной железе. Недостаток иода в природных водах и в растительной пище вызывает у человека болезнь (зоб). Замечено, что от содержания иода в пище зависят также рост и развитие сельскохозяйственных животных, интенсивность их откорма. Таким образом, иод — микроэлемент.

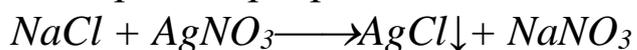
10.3.1 Краткая аналитическая характеристика анионов второй аналитической группы

Анионы второй группы образуют соли серебра, нерастворимые в разбавленной азотной кислоте. Групповой реагент – нитрат серебра в присутствии азотной кислоты. Соли бария, образуемые анионами второй группы, в воде растворимы.

10.3.2 Качественные реакции анионов второй аналитической группы

Реакции иона Cl^-

Нитрат серебра образует с хлорид-ионами белый творожистый осадок хлорида серебра:



Хлорид серебра не растворяется в азотной кислоте, но легко растворяется при действии веществ, способных связывать ион серебра в комплекс. Предел обнаружения хлорида – 10 мкг.

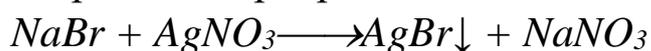
Выполнение реакции. К 1-2 каплям исследуемого раствора добавить 1 каплю нитрата серебра. В присутствии хлорид-ионов выпадает белый творожистый осадок.

Раствор с осадком хлорида серебра встряхнуть, и разделить на две части. К первой части прибавить азотную кислоту. Вторую часть обработать раствором NH_4OH .

В какой пробирке наблюдалось растворение осадка? Написать уравнение реакции образования комплексного соединения – хлорида диаминсеребра $[Ag(NH_3)_2]Cl$.

Реакции иона Br^-

Нитрат серебра образует с бромид-ионами белый творожистый осадок бромида серебра:

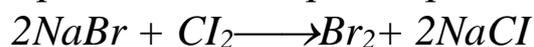


Бромид серебра не растворяется в азотной кислоте, плохо растворим в растворах аммиака и практически нерастворим в растворе карбоната аммония (отличие от $AgCl$).

Предел обнаружения бромида – 5 мкг.

Выполнение реакции. К 1-2 каплям исследуемого раствора добавить 1 каплю нитрата серебра. В присутствии бромид-ионов выпадает белый осадок.

Хлорная вода (раствор Cl_2) окисляет ионы Br^- до свободного Br_2 , окрашивающего раствор в желтовато-бурый цвет:

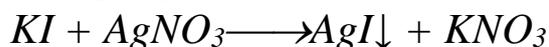


Выполнение реакции. К 0,5 мл раствора бромида прилить 1 мл 2N раствора серной кислоты, 1 мл CCl_4 (четыреххлористого углерода), несколько капель хлорной воды и пробирку встряхнуть.

В какой цвет окрасился нижний слой и почему?

Реакции иона I⁻

Нитрат серебра образует с иодид-ионами желтый осадок иодида серебра:

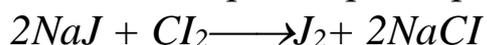


Иодид серебра не растворяется в азотной кислоте и аммиаке (отличие от AgCl и AgBr) и растворяется в растворах тиосульфата и цианида натрия вследствие образования очень прочных комплексных ионов $AgS_2O_3^-$, $Ag(S_2O_3)^{3-}$, $Ag(CN)_2^-$.

Предел обнаружения 1 мкг.

Выполнение реакции. К 1-2 каплям исследуемого раствора добавить 1 каплю нитрата серебра. В присутствии иодид-ионов выпадает желтый осадок.

Хлорная вода (раствор Cl_2) окисляет ионы I⁻ до свободного I_2 , окрашивающего раствор в коричнево-бурый цвет:



Выполнение реакции. К 0,5 мл раствора иодида прилить 1 мл 2N раствора серной кислоты, несколько капель хлорной воды и пробирку встряхнуть. Полученный раствор разделить на две части. К первой части прибавить 0,5 мл свежеприготовленного раствора крахмала. Ко второй части прилить 1 мл CCl_4 , и пробирку энергично встряхнуть.

Таблица 10 – Реакции анионов первой группы

Реагенты	Анионы		
	Cl ⁻	Br ⁻	I ⁻
AgNO ₃ в присутствии HNO ₃	Белый творожистый осадок AgCl. В избытке NH ₄ OH растворяется	Желтовато-белый осадок AgBr. В избытке NH ₄ OH растворяется частично	Светло-желтый осадок AgI. В NH ₄ OH нерастворим
Хлорная вода	-	Свободный бром, окрашивающий слой CCl ₄ в желто-оранжевый цвет	Свободный йод, окрашивающий слой CCl ₄ в малиново- фиолетовый цвет

10.4 Анионы третьей группы (NO_3^- , NO_2^-)

Нитрит-ион является анионом азотистой кислоты. Это кислота средней силы, одноосновная, диссоциирует по уравнению:



Азотистая кислота нестойка, Она легко разлагается на воду и оксиды азота:



Нитрит-ион бесцветен. Соли азотистой кислоты – нитриты – в большинстве своем хорошо растворимы в воде. Водные растворы солей азотистой кислоты с сильными основаниями имеют в результате гидролиза щелочную реакцию. В химических реакциях нитриты в зависимости от условий могут выступить как в качестве окислителя, так и в качестве восстановителя.

Нитрат-ион является анионом азотной кислоты. Это кислота сильная, одноосновная, диссоциирует по уравнению:



Концентрированная азотная кислота ($\approx 65\%$) имеет удельный вес 1,4. Нитрат-ион бесцветен. Соли азотной кислоты – нитраты – хорошо растворимы в воде (исключение составляют основные соли висмута, сурьмы, и ртути). Растворы нитратов, образованные слабыми основаниями, имеют вследствие гидролиза кислую реакцию среды. Концентрированная азотная кислота сильный окислитель.

Соли азотной кислоты – аммиачная селитра NH_4NO_3 ; чилийская селитра NaNO_3 ; норвежская селитра $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$ – широко используются в сельском хозяйстве в качестве удобрений. Нитрат серебра (ляпис) применяют в медицине и ветеринарии.

Нитраты всегда содержатся в природных водах. Питьевая вода может содержать их до 20 мг в 1 л. В отличие от нитратов, нитриты очень ядовиты и делают воду непригодной для сельскохозяйственных животных и человека.

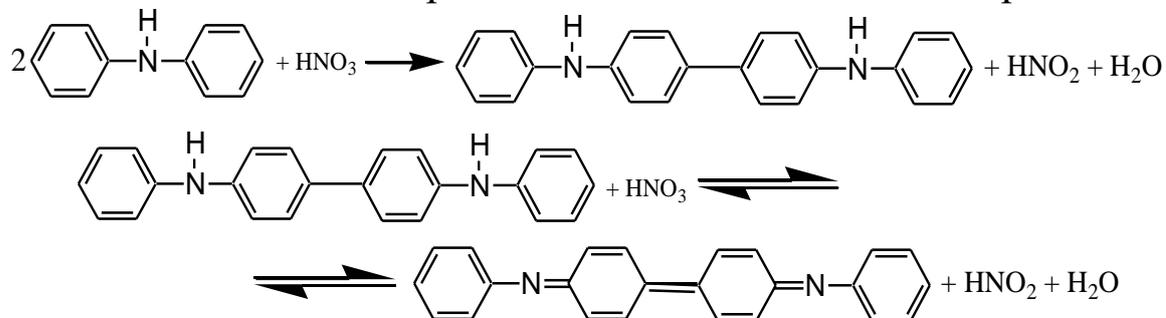
10.4.1 Краткая аналитическая характеристика анионов третьей аналитической группы

Характерной особенностью этой группы является растворимость в воде солей бария и серебра соответствующих кислот. Поэтому ни $BaCl_2$ ни $AgNO_3$ с анионами III аналитической группы осадков не дают. Группового реагента эта группа не имеет.

10.4.2 Качественные реакции анионов третьей аналитической группы

Реакции иона NO_3^-

Дифениламин в сернокислой среде с NO_3^- дает синее окрашивание. Появление окраски объясняется окислением реагента:



Открытию NO_3^- с помощью этой реакции мешают ионы-окислители NO_2^- , $Cr_2O_7^{2-}$, MnO_4^- .

Предел обнаружения 0,5 мкг.

Выполнение реакции. В небольшую фарфоровую чашку поместить 4-5 капель раствора дифениламина в концентрированной серной кислоте. Туда же внести чистой стеклянной палочкой каплю раствора нитрата. Сразу появляется интенсивная синяя окраска.

Реакции иона NO_2^-

Иодид калия (натрия) в слабокислых растворах окисляется NO_2^- - ионом до элементарного иода:



В присутствии крахмала реакция обладает весьма низким пределом обнаружения (0,1 мкг/мл), но не селективна. Аналогичную реакцию дают многие окислители.

Выполнение реакции. К 1 капле раствора нитрита натрия прибавить 1 каплю уксусной кислоты и 1 каплю раствора иодида калия. Наблюдается пожелтение раствора. В присутствии крахмала раствор окрашивается в синий цвет.

10.5 Методические указания к анализу смеси анионов (Могут присутствовать: SO_4^{2-} , CO_3^{2-} , PO_4^{3-} , NO_3^- , Cl^-)

Испытание pH раствора

При помощи синей и красной лакмусовой бумажки проверить реакцию среды раствора. Если среда кислая, карбонат-ион отсутствует. Если среда нейтральная или щелочная, наличие карбонат-иона надо проверить в ходе дальнейшего анализа.

Открытие иона NO_3^-

В небольшую фарфоровую чашку поместить 4-5 капель раствора дифениламина в концентрированной серной кислоте. Туда же внести чистой стеклянной палочкой каплю исследуемого раствора. Содержимое чашечки перемешать. Появление темно-синего окрашивания указывает на наличие нитрат-ионов.

Открытие иона Cl^-

К 0,5 мл исследуемого раствора прибавить несколько капель раствора нитрата серебра. Отсутствие осадка в нейтральной или слабощелочной среде (проверить индикаторной бумагой) свидетельствует об отсутствии хлорид-ионов (а также карбонат-ионов и фосфат-ионов). При наличии осадка его следует разделить на две части. К первой части прилить 1 мл 2 N раствора HNO_3 и жидкость взболтать. Полное растворение осадка указывает на то, что этот осадок хлорид-ионов не содержит.

Если осадок не растворился в азотной кислоте, ко второй части прилить 2 N раствор NH_4OH до полного исчезновения осадка и

разлить прозрачный раствор в две пробирки. К одной части прилить в избытке 2 N раствор HNO_3 , к другой – раствор иодида калия. Появление в первом случае белой, во втором – желтой мути подтверждает присутствие в исследуемом растворе хлорид-ионов.

Предварительное испытание на присутствие анионов первой группы и открытие иона SO_4^{2-}

К 0,5 мл нейтрального или слабощелочного раствора (если раствор кислый, его надо нейтрализовать 1-2 каплями 2 N раствора NaOH) прилить равное количество раствора BaCl_2 . Выпадение осадка указывает на присутствие анионов первой группы. К осадку прилить избыток 2 N раствора HCl и пробирку энергично встряхнуть. Если осадок полностью растворился, сульфат-ионы отсутствуют. Нерастворимость осадка в кислоте свидетельствует о наличии сульфат-ионов. Если при действии кислоты выделяются пузырьки газа, это свидетельствует (предварительно) о наличии карбонат-ионов.

Открытие иона CO_3^{2-}

К 0,5 мл раствора карбоната натрия или калия прилить равное количество 2 N HCl . Быстро закрыть пробирку с пипеткой, содержащей 2-3 капли известковой воды. Выделение газа, вызывающего помутнение известковой воды, указывает на наличие карбонат-ионов.

Открытие иона PO_4^{3-}

К 0,5 мл молибденовой жидкости прибавить 2-3 капли исследуемого раствора и довести смесь до кипения. Выпадение желтого кристаллического осадка указывает на наличие фосфат-ионов (белый осадок, который иногда выпадает при длительном кипячении раствора, фосфат-ионов не свидетельствует о наличии в пробе фосфат-иона).

11 АНАЛИЗ СУХИХ ВЕЩЕСТВ

(В составе веществ могут присутствовать катионы: Fe^{2+} , Fe^{3+} , Mn^{2+} , Zn^{2+} , Mg^{2+} , Ca^{2+} , Ba^{2+} , K^+ , NH_4^+ ,

анионы: SO_4^{2-} , CO_3^{2-} , PO_4^{3-} , NO_3^- , Cl^-)

Вещество, подлежащее анализу, должно быть в виде порошка или мелких кристаллов (в случае необходимости измельчать в фарфоровой ступке).

Несколько кристалликов проверить на растворимость в дистиллированной воде на холоду в пробирке. Если растворение не произойдет, пробирку нагреть. При полном растворении вещества $2/3$ данного для анализа количества растворить в стаканчике в 15-20 мл дистиллированной воды при перемешивании стеклянной палочкой до совершенно прозрачного раствора ($1/3$ оставить про запас)¹.

Полученный раствор может содержать либо индивидуальную сухую соль (таких задач студент получает две), либо их смесь (задача одна). Если дана смесь солей, нужно провести полный анализ на все катионы и анионы.

Исследование начинают обычно с определения катионов, так как наличие некоторых из них позволяет сделать заключение об отсутствии ряда анионов.

Если в составе водорастворимого вещества обнаружены катионы бария, все анионы первой группы отсутствуют и их определение, следовательно, отпадает.

Если в составе водорастворимого вещества обнаружены катионы третьей группы, отсутствуют карбонат- и фосфат-ионы.

Катионы трехвалентного железа, мешающие проведению реакции на нитрат-ионом, нужно удалить перед открытием методом «Содовой вытяжки»: к 1 мл исследуемого раствора добавить на кончике шпателя кристаллического карбоната натрия (Na_2CO_3), раствор с осадком прокипятить, осадок отфильтровать и выбросить. В фильтрате проверить полноту осаждения, нейтрализовать его 2 NCH_3COOH до прекращения выделения пузырьков углекислого газа и только после этого проводить реакцию с дифениламином.

Список литературы

1. Александрова, Э.А. Аналитическая химия в 2 книгах. Книга 1. Химические методы анализа: учебник и практикум/ Э.А. Александрова, Н.Г. Гайдукова. - Люберцы: Юрайт, 2015. - 551 с.
2. Зенкевич, И.Г. Аналитическая химия. В 3-х т. Т. 3. Химический анализ: учебник для студ. высших учебных заведений / И.Г. Зенкевич. - М.: ИЦ Академия, 2010. - 368 с.
3. Мовчан, Н.И. Аналитическая химия: учебник / Н.И. Мовчан, Т.С. Горбунова, Р.Г. Романова. - М.: Инфра-М, 2016. - 112 с.
4. Харитонов, Ю.Я. Аналитическая химия (аналитика). Т.1. Общие теоретические основы. Качественный анализ: учебник для вузов / Ю.Я. Харитонов. - М.: Высшая школа, 2010. – 615. с.
5. Хаханина, Т.И. Аналитическая химия: учебное пособие для бакалавров / Т.И. Хаханина, Н.Г. Никитина. - М.: Юрайт, ИД Юрайт, 2012. – 278 с.

Валерия Александровна Вихрева
Юлия Владимировна Блинохватова

ХИМИЯ АНАЛИТИЧЕСКАЯ

Методические рекомендации для выполнения лабораторных работ
и самостоятельной работы для
студентов агрономического факультета,
обучающихся по направлению подготовки
35.03.03 Агрохимия и агропочвоведение
(уровень бакалавриата)

Составитель
Компьютерный набор

В.А. Вихрева
Ю.В. Блинохватовой

Подписано в печать
Бумага SvetoCopy
Усл. печ. л.

Тираж 30 экз.

Формат 60×84 1/16
Отпечатано на ризографе
Заказ №

РИО ПГАУ
440014, г. Пенза, ул. Ботаническая, 30