

Учреждение образования Гомельский государственный университет
имени Франциска Скорины»
Факультет биологический
Кафедра химии

СОГЛАСОВАНО
Заведующий кафедрой

_____ Н. И. Дроздова

_____ 2025

СОГЛАСОВАНО
Декан факультета

_____ Н.А. Лебедев

_____ 2025

**УЧЕБНО-МЕТОДИЧЕСКИЙ КОМПЛЕКС
ПО УЧЕБНОЙ ДИСЦИПЛИНЕ
«ОБЩАЯ И АНАЛИТИЧЕСКАЯ ХИМИЯ»
для специальности
6-05-0821-01 «Лесное хозяйство»
(раздел «АНАЛИТИЧЕСКАЯ ХИМИЯ»)**

Составители:

А. В. Хаданович доцент кафедры химии, к. х. н., доцент

Рассмотрено на заседании
кафедры химии
18.03. 2025 г., протокол № 17

Рассмотрено и утверждено
на заседании научно-методического совета
_____ г., протокол № ____ .

Гомель, 2025

Содержание

Пояснительная записка.....	4
Общая и аналитическая химия.....	7
1 Теоретический раздел.....	7
1.1 Перечень теоретического материала	7
Лекция 1: Введение в аналитическую химию.....	7
Лекция 2: Качественный анализ.....	10
Лекция 3: Анализ катионов.....	13
Лекция 4: Анализ анионов. Разделение анионов на группы.....	18
Лекция 5: Раствор как среда для выполнения аналитических реакций.....	21
Лекция 6: Гравиметрический анализ.....	32
Лекция 7: Титриметрические методы анализа. Принцип титриметрии.....	36
Лекция 8: Метод кислотно-основного титрования.....	42
Лекция 9: Метод окислительно-восстановительного титрования.....	49
Лекция 10: Комплексометрическое титрование.....	61
2 Практический раздел.....	65
2.1 Перечень лабораторных работ по аналитической химии.....	65
Лабораторная работа 1: Реакции и процессы используемые в аналитической химии.....	65
Лабораторная работа 2: Сущность гравиметрического анализа и границы его применения.....	92
Лабораторная работа 3: Титриметрические методы. Метод кислотно-основного титрования.....	95
2.2 Задания к лабораторным работам.....	101
2.2.1 Задания к лабораторным работам по аналитической химии.....	101

3 Контроль знаний	106
3.1 Перечень вопросов к зачету по аналитической химии.....	106
3.2 Образец тестовых заданий по дисциплин.....	107
4 Вспомогательный раздел.....	111
4.1 Учебная программа дисциплины	111

ПОЯСНИТЕЛЬНАЯ ЗАПИСКА

Электронный учебно-методический комплекс (ЭУМК) по дисциплине «Общая и аналитическая химия» специальности 6-05-0821-01 «Лесное хозяйство» раздел «Аналитическая химия» представляет собой комплекс систематизированных учебных, методических и вспомогательных материалов, предназначенных для использования в образовательном процессе.

Основная задача ЭУМК – способствовать изучению студентами основных разделов химии, формирующих фундаментальную и практическую подготовку специалистов специальности «Лесное хозяйство», раскрытию физического смысла химических процессов, основных понятий и законов общей и аналитической химии; пониманию студентами современного состояния науки, места общей и аналитической химии в системе других наук; ознакомлению с основами методов качественного и количественного анализа веществ.

Целью электронного учебно-методического комплекса является оказание помощи в усвоении представлений о теоретических основах и практическом приложении общей и аналитической химии; в овладении знаниями о физико-химических закономерностях протекания и аналитических особенностях химических реакций; в применении законов общей и аналитической химии при решении конкретных теоретических и практических задач; применении их в практической деятельности специалистов специальности «Лесное хозяйство», при решении экологических проблем.

ЭУМК способствует овладению основными понятиями и законами общей и аналитической химии; знанию современного состояния науки, места данной дисциплины в системе других наук; методами количественного анализа веществ; ознакомлению с основными достижениями современной химии и перспективами их использования в решении различных проблем; ролью общей и аналитической химии в изучении биологических объектов; в овладении знаниями о физико-химических закономерностей протекания химических реакций; в применении законов общей и аналитической химии при решении конкретных теоретических и практических задач.

Организация изучения дисциплины «Общая и аналитическая химия» на основе ЭУМК предполагает продуктивную образовательную деятельность, позволяющую сформировать социально-личностные и профессиональные компетенции будущих специалистов, обеспечить развитие познавательных способностей студентов.

ЭУМК направлен на оказание помощи студентам в ознакомлении с приемами применения изученных законов и понятий в практической деятельности; установлении количественного состава веществ; проведении численных расчетов равновесий с участием различных типов реакций; обращении с аналитическим оборудованием, химическими веществами, проведении анализа различных объектов.

ЭУМК включает в себя: титульный лист, пояснительную записку, теоретический раздел, который содержит тексты лекций по аналитической химии, практический раздел, который содержит подробное описание лабораторных работ. Лабораторные работы предусматривают освоение техники выполнения химического эксперимента, приготовление и стандартизацию растворов, проведение химического анализа по определению качественного и количественного состава вещества и должны быть обеспечены химической посудой, реактивами, средствами измерений; раздел контроля знаний студентов, включающий вопросы и задачи к экзамену и зачету по дисциплине, позволяющие определить соответствие результатов учебной деятельности студентов требованиям образовательных стандартов высшего образования, критерии оценок по дисциплине, образец тестовых заданий и вспомогательный раздел (учебная программа, перечень рекомендуемой литературы). Все разделы ЭУМК в полной мере соответствуют содержанию и объему образовательного стандарта.

Основная задача УМК «Общей и аналитической химии» – изучение основных разделов химии, формирующих фундаментальную и практическую подготовку специалистов специальности «Лесное хозяйство». Основными целями изучения аналитической химии являются:

1. Изучение основных законов и методов аналитической химии, детальное рассмотрение наиболее важных теоретических положений. Знакомство с химическими методами анализа.
2. Проработка приёмов вычислений по изучаемым методам анализа
3. Изучение методов анализа объектов окружающей среды, применение этих методов в практической деятельности специалистов биологического профиля, при решении экологических проблем.

В результате изучения дисциплины обучаемый должен:

знать:

- основные понятия и законы аналитической химии;
- современное состояние науки, место аналитической химии в системе других наук;
- методы качественного и количественного анализа веществ;
- основные достижения современной аналитической химии и перспективы их использования в решении различных проблем;
- роль аналитической химии в изучении биологических объектов.

уметь:

- применять изученные законы и понятия в практической деятельности;
- устанавливать качественный и количественный состав вещества;
- проводить численные расчеты равновесий с участием различных типов реакций;
- обращаться с аналитическим оборудованием, химическими веществами, проводить анализ различных объектов;
- оформлять отчеты лабораторных работ.

- Специалист, изучивший дисциплину, должен обладать следующими компетенциями: применять базовые теоретические и практические навыки для решения теоретических и практических задач в области создания и совершенствования инновационных технологий в отрасли.

После изложения вводной части курса, включающей общее рассмотрение методов аналитической химии, приводятся обязательные для данного курса представления о химическом равновесии и кинетике. Основное внимание при этом уделяется факторам, определяющим состояние химического равновесия и принципиальным возможностям использования этих факторов для управления химическими превращениями в гомогенных и гетерогенных системах. Все разновидности возможных химических процессов и их сочетаний оцениваются с точки зрения формирования аналитического сигнала и его функциональной связи с природой и концентрацией компонентов исследуемых вещественных систем. Этой цели подчинены предусмотренные программой циклы лабораторных работ: методов разделения, концентрирования и обнаружения компонентов, гравиметрические методы определения, титриметрические методы определения.

Лабораторные занятия предусматривают освоение техники выполнения химического эксперимента, приготовление и стандартизацию растворов, проведение химического анализа по определению качественного и количественного состава вещества и должны быть обеспечены химической посудой, реактивами, средствами измерений. Эффективность самостоятельной работы студентов целесообразно проверять в ходе текущего и итогового контроля знаний в форме устного опроса, тестового компьютерного контроля по темам и разделам курса (модулям). Для общей оценки качества усвоения студентами учебного материала рекомендуется использование рейтинговой системы. Часть вопросов описательного характера, перечисленных в программе, выносятся для самостоятельного изучения в целях развития навыков работы с учебной и научной литературой.

Дисциплина «Общая и аналитическая химия» изучается студентами специальности 6-05-0821-01 «Лесное хозяйство» дневной формы обучения: 1 курс 1, 2 семестры; заочной формы обучения: 1 курс 1, 2 семестры и 2 курс 3 семестр.

Общая и аналитическая химия

1 Теоретический раздел

1.1 Перечень теоретических работ

Лекция 1: Введение в аналитическую химию

1. Предмет аналитической химии.
2. Значение аналитической химии.
3. Классификация методов аналитической химии.

Аналитической химией называют науку о методах анализа веществ. Наряду с общей, неорганической, органической и физической химией аналитическая химия является частью химической науки.

Предметом аналитической химии как науки является теория и практика химического анализа. Аналитическая химия решает общие проблемы теории химического анализа и разрабатывает частные положения анализа, относящиеся у существующим и вновь создаваемым методам.

Аналитическая химия теоретически обосновывает методы качественного и количественного анализа, с помощью которых можно судить о качественном составе вещества и устанавливать количественные соотношения элементов и химических соединений данного вещества. В задачи аналитической химии в широком смысле этого слова входит развитие теории всех химических и физико-химических методов анализа и операций с которыми приходится иметь дело в процессе научного обоснования, разработки, совершенствования и повседневного выполнения разнообразных методов анализа.

Понятия «аналитическая химия» и «химический анализ». Аналитическая химия является наукой о методах анализа, а химический анализ – это уже известные методы распознавания химического состава исследуемого вещества, используемые на практике. Эти понятия часто смешивают и отождествляют, а между тем подобное отождествление приводит к принижению и неправильному пониманию аналитической химии: ее считают не наукой, а особым искусством выполнять анализ, и задачи химика-аналитика сводят к искусству технического воспроизведения данной методики анализа. Химический анализ, позволяющий установить состав анализируемого вещества, можно также рассматривать как измерение результата химической формы движения материи (химического превращения), мерой которого является изменение состава веществ, а аналитическую химию – как науку об измерении химической формы движения материи. Аналитическая химия играет огромную роль в научном и

техническом прогрессе, в значительной степени способствуя развитию многих естественных наук, например геохимии, геологии, минералогии, физики, биологии, агрохимии, а также металлургии, медицины и т.д.

Особое значение имеет аналитическая химия в развитии самой химической науки – одной из важнейших областей естествознания. Аналитические определения необходимы при выполнении каждой научно-исследовательской работы по химии. Кроме того, к аналитическим методам исследования прибегают в процессе выполнения научно-исследовательских работ в области геохимии, геологии, минералогии, металлургии, медицины, биологии, агрохимии и др.

Аналитическая химия имеет решающую роль в деле научного обоснования и разработки современных методов автоматического контроля, без которых невозможно поддержание химико-технологических и физико-химических процессов производства на заданном оптимальном уровне и обеспечение системы автоматического управления производством. На основании данных химического анализа геологами ведутся поиски полезных ископаемых. На основе многочисленных определений изотопного состава рудных свинцов и метеоритов установлен возраст земной коры ($\sim 5 \cdot 10^9$ лет) и солнечной системы ($> 4 \cdot 10^9 - 4,5 \cdot 10^9$ лет). По результатам анализа судят о той роли для питания растений и животных, которую играют входящие в состав почв и удобрений так называемые микроэлементы. По данным анализа крови врачи судят о здоровье человека. Без современных методов анализа был бы невозможен синтез новых химических соединений. С другой стороны, новые методы производства требуют более совершенных методов анализа. Роль аналитической химии особенно существенно возрастает в настоящее время, когда у нас решается грандиозная задача создания гигантской химической промышленности.

Классификация методов аналитической химии.

Любой метод анализа использует определенный аналитический сигнал, который в данных условиях дают конкретные элементарные объекты (атомы, молекулы, ионы), из которых состоят исследуемые вещества.

Аналитический сигнал дает информацию как качественного, так и количественного характера. Например, если для анализа используются реакции осаждения, качественную информацию получают по появлению или отсутствию осадка. Количественную информацию получают по величине массы осадка. При испускании веществом света в определенных условиях качественную информацию получают по появлению сигнала (испускание света) при длине волны, соответствующей характерному цвету, а по интенсивности светового излучения получают количественную информацию. По происхождению аналитического сигнала методы аналитической химии можно классифицировать на химические, физические и физико-химические. В химических методах проводят химическую реакцию и измеряют либо массу полученного продукта – гравиметрические (весовые) методы, либо

объем реагента, израсходованный на взаимодействие с веществом, – титриметрические, газовольнометрические (объемные) методы.

Газовольнометрия (газовый объемный анализ) основана на избирательной абсорбции составных частей газовой смеси в сосудах, заполненных тем или иным поглотителем, с последующим измерением уменьшения объема газа с помощью бюретки. Так, диоксид углерода поглощают раствором гидроксида калия, кислород – раствором пирогаллола, монооксид углерода – аммиачным раствором хлорида меди. Газовольнометрия относится к экспрессным методам анализа. Она широко используется для определения карбонатов в г. п. и минералах.

Химические методы анализа широко используют для анализа руд, горных пород, минералов и других материалов при определении в них компонентов с содержанием от десятых долей до нескольких десятков процента. Химические методы анализа характеризуются высокой точностью (погрешность анализа обычно составляет десятые доли процента). Однако эти методы постепенно вытесняются более экспрессными физико-химическими и физическими методами анализа.

Физические методы анализа основаны на измерении какого-либо физического свойства веществ, являющегося функцией состава. Например, рефрактометрия основана на измерении относительных показателей преломления света. В активационном анализе измеряется активность изотопов и т. д. Часто при проведении анализа предварительно проводят химическую реакцию, и концентрацию полученного продукта определяют по физическим свойствам, например по интенсивности поглощения светового излучения цветным продуктом реакции. Такие методы анализа называют физико-химическими.

Физические методы анализа характеризуются высокой производительностью, низкими пределами обнаружения элементов, объективностью результатов анализа, высоким уровнем автоматизации. Физические методы анализа используют при анализе горных пород и минералов. Например, атомно-эмиссионным методом определяют вольфрам в гранитах и сланцах, сурьму, олово и свинец в горных породах и фосфатах; атомно-абсорбционным методом – магний и кремний в силикатах; рентгенофлуоресцентным – ванадий в ильмените, магнезитах, глиноземе; масс-спектрометрическим – марганец в лунном реголите; нейтронно-активационным – железо, цинк, сурьму, серебро, кобальт, селен и скандий в нефти; методом изотопного разбавления – кобальт в силикатных породах. Физические и физико-химические методы иногда называют инструментальными, т. к. в этих методах требуется применение специально приспособленных для проведения основных этапов анализа и регистрации его результатов инструментов (аппаратуры).

Физико-химические методы анализа могут включать химические превращения определяемого соединения, растворение образца, концентрирование анализируемого компонента, маскирование мешающих

веществ и других. В отличие от «классических» химических методов анализа, где аналитическим сигналом служит масса вещества или его объем, в физико-химические методы анализа в качестве аналитического сигнала используют интенсивность излучения, силу тока, электропроводность, разность потенциалов.

Важное практическое значение имеют методы, основанные на исследовании испускания и поглощения электромагнитного излучения в различных областях спектра. К ним относится спектроскопия (например, люминесцентный анализ, спектральный анализ, нефелометрия и турбидиметрия и другие). К важным физико-химическим методам анализа принадлежат электрохимические методы, использующие измерение электрических свойств вещества (кулонометрия, потенциометрия и т. д.), а также хроматография (например, газовая хроматография, жидкостная хроматография, ионообменная хроматография, тонкослойная хроматография). Успешно развиваются методы, основанные на измерении скоростей химических реакций (кинетические методы анализа), тепловых эффектов реакций (термометрическое титрование), а также на разделении ионов в магнитном поле (масс-спектрометрия).

Лекция 2: Качественный анализ

1. Основные понятия качественного анализа.
2. Характеристика качественных реакций и условия их выполнения.
3. Аналитические группы.

Химический анализ (определение химического состава) веществ и материалов имеет целью обнаружение, идентификацию, разделение и определение химических элементов и их соединений, а также выяснение химического состава веществ.

Идентификация компонентов и определение качественного состава вещества или смеси веществ является предметом качественного анализа. При этом утверждение об отсутствии данного компонента («не обнаружен») подразумевает, что его содержание ниже некоторого предела. Таким образом, деление на качественный и количественный (определяющий содержание компонента) анализ в определенной степени условно.

Качественный анализ может быть проведен различными методами. Использование физических методов для установления качественного состава объекта будет рассмотрено в соответствующих разделах, посвященных физическим и физико-химическим методам. В данном разделе рассматриваются химические методы качественного атомно-ионного анализа.

В качественном химическом анализе аналитический сигнал получают в результате проведения химической реакции.

Химическое превращение анализируемого вещества при действии аналитического реагента с образованием продуктов с заметными

аналитическими признаками (сигналами) называют аналитической реакцией, частной реакцией или реакцией открытия. Вещество, которым действуют на открываемый компонент, называют аналитическим реагентом или реактивом на открываемый ион.

Аналитическим сигналом может быть цвет и его изменение, запах, выделение газообразных продуктов, окрашивание пламени, образование люминесцирующих соединений, выпадение или растворение осадка.

В случае образования осадка, кроме самого факта выпадения, аналитическим сигналом может служить его цвет, форма (кристаллическая или аморфная), а также характерная форма кристаллов.

Аналитические реакции, согласно рекомендации ИЮПАК, подразделяют на специфические и избирательные (селективные) методы, реакции и реагенты.

Специфическими называют те методы, реакции или реагенты, с помощью которых в данных условиях можно обнаружить только одно вещество; избирательными – методы, реакции и реагенты, позволяющие обнаружить небольшое число веществ.

Специфические реагенты и реакции позволяют обнаружить данное вещество или ион в присутствии других веществ или ионов.

Селективные реагенты и реакции позволяют обнаружить несколько веществ или ионов. Таких реагентов и реакций известно существенно больше, чем специфических.

Избирательность достигается правильным выбором и установлением соответствующих условий реакции. К факторам, определяющим условия протекания реакции, относят pH, температуру, концентрации открываемого и посторонних ионов, природу растворителя (вода, органические или водно-органические среды). Реакции или реагент можно сделать более избирательными или даже специфичными варьированием pH, концентраций, маскированием, изменением степени окисления элементов, температуры.

Реагенты по их избирательности можно разделить на три группы:

1. Специфические реагенты — например: крахмал для обнаружения I_2 ; NaOH для открытия NH_4^+ .
2. Избирательные (селективные) реагенты — например: диметилглиоксим в аммиачной среде реагирует с Fe(II), Co(II), Ni(II), Zr(IV) и Th(IV).
3. Групповые реагенты — например: HCl осаждает нерастворимые хлориды Ag(I), Hg(I), Tl(I), Pb(II).

Групповые и селективные реагенты, образующие малорастворимые соединения с ионами, используют при разделении катионов на аналитические группы. Ионы, осаждаемые данным групповым реагентом, образуют аналитическую группу ионов. Используемый групповой реагент и условия осаждения определяют состав аналитической группы ионов.

Анализ смеси ионов – трудная аналитическая задача, поскольку посторонние ионы могут препятствовать открытию интересующего нас иона. Такие ионы называют мешающими. Помехи со стороны сопутствующих ионов

начинают проявляться при определенном соотношении открываемых и мешающих ионов и усиливаются с увеличением концентрации последних.

В качественном анализе неорганических веществ преимущественно анализируются растворы солей, кислот, оснований, которые в водном растворе находятся в виде ионов. Поэтому химический анализ водных растворов электролитов сводится к открытию отдельных ионов, а не элементов или их соединений.

Качественный анализ неорганических веществ делится на качественный анализ катионов и качественный анализ анионов.

Для удобства обнаружения ионы делят на аналитические группы. Классификация ионов на аналитические группы основана на отношении ионов к действию групповых реагентов, на сходстве и различии растворимости образуемых ими соединений и на других признаках.

Систематический метод анализа называют по имени применяемого группового реагента.

Например. Для катионов выделяют сероводородный метод, групповым реагентом этого метода служит сульфид аммония $(\text{NH}_4)_2\text{S}$, сероводород H_2S в кислой среде.

Кислотно-основная классификация катионов

В нашем курсе рассматривается кислотно-основная классификация катионов, которая основана на действии кислот и оснований. По этой классификации катионы II и III аналитических групп имеют групповой реагент разбавленную соляную HCl и серную H_2SO_4 кислоту соответственно. В IV аналитическую группу сведены катионы, образующие основания с амфотерными свойствами и растворяющиеся в избытке щелочи, которая является групповым реагентом на эту группу. V и VI аналитические группы имеют групповой реагент - концентрированный раствор (25%) аммиака. Катионы VI аналитической группы образуют с концентрированным раствором аммиака растворимые комплексные аммиакаты, а катионы V аналитической группы от действия концентрированного раствора аммиака образуют осадки гидроксидов.

Классификация анионов

Известно много классификаций анионов, но каждая имеет преимущества и недостатки.

Например, есть классификация анионов по их окислительно-восстановительным свойствам: анионы - окислители, анионы - восстановители, индифферентные анионы. Известна классификация анионов по действию катиона Ba^{2+} : анионы, образующие осадок с катионом бария, и анионы, не образующие осадка с катионом бария.

Наша программа рассматривает классификацию анионов, которая основана на различной растворимости солей серебра, бария соответствующих анионов.

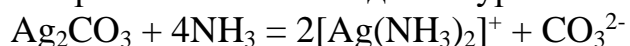
Групповым реагентом на I аналитическую группу анионов, в которую входят анионы SO_4^{2-} , CO_3^{2-} , PO_4^{3-} , SiO_3^{2-} , является соль бария (BaCl_2 или

$\text{Ba}(\text{CH}_3\text{COO})_2$). Катион Ba^{2+} с анионами I группы образует осадки белого цвета состава: BaSO_4 , BaCO_3 , $\text{Ba}_3(\text{PO}_4)_2$, BaSiO_3 . Если проводить действие катионом Ba^{2+} в нейтральной среде, то образуются осадки всех анионов I группы. Если проводить эту реакцию в кислой среде, то выпадет осадок только BaSO_4 , который не растворяется в кислотах. Осадки BaCO_3 , $\text{Ba}_3(\text{PO}_4)_2$ растворяются в кислотах HCl , HNO_3 , CH_3COOH . Осадок BaSiO_3 разлагается кислотой до H_2SiO_3 в виде геля.

Групповым реагентом на II аналитическую группу анионов (Cl^- , S^{2-}) является AgNO_3 в присутствии HNO_3 . Образуются осадки: AgCl – белого цвета, Ag_2S – черного цвета. Осадок AgCl не растворяется в кислотах, но растворим в концентрированном растворе аммиака с образованием бесцветного раствора комплексного соединения $[\text{Ag}(\text{NH}_3)_2]\text{Cl}$. Осадок Ag_2S не растворяется в аммиаке и холодной HNO_3 , но растворяется в горячей HNO_3 .

При действии AgNO_3 в нейтральной среде анионы I группы могут образовать белые осадки Ag_2SO_4 , Ag_2CO_3 , желтые осадки Ag_3PO_4 , Ag_2SiO_3 . Осадок Ag_2SO_4 выпадает из концентрированных растворов и растворяется в воде при разбавлении. Осадки карбоната, фосфата, силиката серебра растворяются в аммиаке, в азотной кислоте. Ag_2SiO_3 разлагается минеральной кислотой до H_2SiO_3 .

Например. Растворение в аммиаке идет по уравнению :



При действии AgNO_3 в кислой среде анионы I аналитической группы не образуют осадка

Редкие анионы VO_3^- , MoO_4^{2-} , WO_4^{2-} могут образовать осадки с катионами Ag^+ , Ba^{2+} состава Ag_2MoO_4 (белый), Ag_2WO_4 (белый), AgVO_3 (желтый), белого цвета осадки BaMoO_4 , BaWO_4 , $\text{Ba}(\text{VO}_3)_2$. Молибдаты растворяются в щелочах, кислотах. Вольфраматы растворяются в щелочах и не растворяются в кислотах.

Анионы, как правило, открывают дробным методом в отдельных порциях раствора. Имеются реагенты, которые осаждают или действуют определенным образом на некоторые группы анионов.

Лекция 3: Анализ катионов

1. Первая, вторая аналитические группы катионов.
2. Третья, четвертая аналитическая группа катионов.
3. Пятая аналитическая группа катионов.

При систематическом анализе катионы и анионы разделяют на аналитические группы. Наиболее удобная, применяемая и в настоящее время классификация катионов, разработана Н.А. Меншуткиным в 1871 г. Все существующие ныне классификации предусматривают разделение катионов на 5 или 6 аналитических групп (таблица 3.1) на основании следующих их свойств:

1. На различии растворимости хлоридов, карбонатов, сульфатов или гидроксидов.
2. На амфотерных свойствах некоторых гидроксидов.
3. На способности ряда гидроксидов образовывать комплексные аммиакаты.

Таблица 3.1 – Классификация катионов на аналитические группы

№	Катионы	Групповая характеристика	Групповой реактив	Получаемые соединения
1	K^+ , Na^+ , NH_4^+ , Mg^{2+}	Соли и гидроксиды растворимы в воде	—	—
2	Ca^{2+} , Ba^{2+} , Sr^{2+}	Карбонаты не растворимы в воде, но растворимы в кислотах. Сульфаты не растворимы в воде и в кислотах	$(NH_4)_2CO_3$ 2н раствор	$CaCO_3\downarrow$, $BaCO_3\downarrow$, $SrO_3\downarrow$ Аморфные осадки белого цвета.
3	Al^{3+} , Fe^{2+} , Fe^{3+} , Mn^{2+} , Zn^{2+} , Cr^{2+}	Сульфиды не растворимы в воде, но растворимы в кислотах. Гидроксиды не растворимы в воде, но могут растворяться в кислотах	$(NH_4)_2S$ 6н раствор	$FeS\downarrow$, $Fe_2S_3\downarrow$ — черные, $MnS\downarrow$ — розоватый, $ZnS\downarrow$ — белый, $Al(OH)_3\downarrow$ — белый, $Cr(OH)_3\downarrow$ — серо-зеленый.
4	Ag^+ , Pb^{2+} , Hg_2^{2+}	Хлориды не растворимы в воде	HCl 2н раствор	$AgCl\downarrow$, $PbCl_2\downarrow$, $Hg_2Cl_2\downarrow$ — осадки белого цвета.
5	Cu^{2+} , Co^{2+} , Ni^{2+} , Cd^{2+} , Bi^{3+}	Гидроксиды и основные соли не растворимы в воде, но растворимы в избытке аммиака	NH_4OH 2н раствор в избытке	Раствор $Cu(NH_3)_4^{2+}$ — синий, $Co(NH_3)_4^{2+}$ — грязно-желтый, $Ni(NH_3)_4^{2+}$ — синий, $Cd(NH_3)_4$ — бесцветный, $Bi(OH)_2Cl\downarrow$ — белый.

6	Sn^{2+} , Sn^{4+} , Sb^{3+} , Sb^{5+} , As^{3+} , As^{5+}	Гидроксиды амфотерны. Сульфиды не растворимы в воде, но растворимы в сульфидах Na, K и аммония	NaOH, KOH, NH_4OH , 3н растворы	$\text{H}_4\text{SnO}_4\downarrow$, $\text{Sn}(\text{OH})_2\downarrow$, $\text{HSbO}_2\downarrow$, $\text{HSbO}_3\downarrow$ – белые осадки, растворимые в избытке щелочей.
---	---	--	---	--

Первая аналитическая группа катионов: K^+ , Na^+ , NH_4^+ , Mg^{2+} . Почти все соли калия, натрия, аммония и большинство солей магния хорошо растворимы в воде. Поэтому группового реактива, осаждающего все четыре катиона, нет. Калий и натрий относятся к 1 группе периодической системы элементов и образуют сильные щелочи. Гидроксид аммония является слабым основанием, но катион аммония близок по свойствам к катиону калия и образует несколько аналогичных малорастворимых солей. Соли аммония разлагаются при нагревании и могут быть удалены прокаливанием. Гидроксид магния – слабое основание, плохо растворимое в воде. Труднорастворимы также фосфат магния и карбонат. Гидрокарбонат магния растворяется в избытке солей аммония и при действии карбонатом аммония в присутствии хлорида аммония в осадок не выпадает. Поэтому при систематическом анализе ион магния остается в растворе с катионами 1 группы. По этой причине он и отнесен к этой группе. При систематическом анализе катионы калия, натрия и магния обнаруживают в последнюю очередь, так как катионы других групп мешают их обнаружению и должны быть удалены. В водных растворах катионы 1 группы бесцветны, образуемые ими соли имеют окраску только в тех случаях, когда в их состав входят окрашенные анионы, например: перманганат, хромат или дихромат -ионы.

Катионы 2 группы, в отличие от катионов 1 группы, образуют малорастворимые в воде карбонаты (таблица 3.2). Поэтому их осаждают действием карбоната аммония, который является групповым реактивом. Осадки карбонатов кальция, бария и стронция обычно получают при действии на раствор карбонатами натрия и калия. Но при систематическом анализе пользоваться этими реактивами невозможно, так как вместе с ними в исследуемый раствор вводятся ионы Na^+ и K^+ . Использование карбоната аммония оправдано тем, что ион NH_4^+ можно предварительно открыть дробным методом. Из солей кальция, бария и стронция также не растворимы сульфаты, фосфаты и оксалаты. Однако осаждение серной кислотой проводится редко, так как сульфаты не растворимы в сильных кислотах и щелочах и с большим трудом снова переводятся в раствор. Осаждение фосфорной и щавелевой кислотой не проводят по той причине, что присутствие в растворе фосфат- и оксалат-ионов усложняет анализ. Сульфиды этих элементов, в отличие от катионов 3, 4 и 5 групп, хорошо растворимы в воде. В водных растворах катионы 2 группы бесцветны.

Таблица 3.2 – Окрашивание осадков катионов второй группы

Реактивы	Катионы		
	Ca^{2+}	Ba^{2+}	Sr^{2+}
$(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$, Na_2CO_3 , K_2CO_3	$\text{CaCO}_3\downarrow$ белый	$\text{BaCO}_3\downarrow$ белый	$\text{SrCO}_3\downarrow$ белый
Na_2HPO_4	$\text{CaHPO}_4\downarrow$ белый	$\text{BaHPO}_4\downarrow$ белый	$\text{SrHPO}_4\downarrow$ белый
$(\text{NH}_4)_2\text{C}_2\text{O}_4$	$\text{CaC}_2\text{O}_4\downarrow$ белый	$\text{BaC}_2\text{O}_4\downarrow$ белый	$\text{SrC}_2\text{O}_4\downarrow$ белый
H_2SO_4 и растворимые сульфаты	$\text{CaSO}_4\downarrow$ белый	$\text{BaSO}_4\downarrow$ белый	$\text{SrSO}_4\downarrow$ белый
$\text{K}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6]+\text{NH}_4\text{Cl}$	$\text{Ca}(\text{NH}_4)_2$ $[\text{Fe}(\text{CN})_6]\downarrow$ белый	$\text{Ba}(\text{NH}_4)_2$ $[\text{Fe}(\text{CN})_6]\downarrow$ белый	—
CaSO_4	—	$\text{BaSO}_4\downarrow$ выпадает сразу	$\text{SrSO}_4\downarrow$ выпадает сразу
$\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$	—	$\text{BaCrO}_4\downarrow$ желтый	—
Окрашивание пламени	Кирпично- красное	Желто-зеленое	Карминово- красное

Катионы третьей аналитической группы: Al^{3+} , Fe^{2+} , Fe^{3+} , Mn^{2+} , Zn^{2+} , Cr^{2+} . К третьей аналитической группе относят катионы алюминия, железа(II), железа(III), марганца (II), цинка, хрома(III). Они характеризуются большим разнообразием свойств. Алюминий и цинк проявляют постоянную валентность. Гидроксиды этих элементов и хрома обладают амфотерными свойствами; это свойство используется для отделения алюминия, хрома и цинка от других катионов третьей аналитической группы. Алюминий образует ионы Al^{3+} и AlO_2^{2-} , цинк - ионы Zn^{2+} и ZnO_2^{2-} , хром ионы Cr^{3+} и CrO_2^{2-} . Железо, марганец и хром проявляют переменную валентность. Железо образует ионы Fe^{2+} , Fe^{3+} , FeO_4^{2-} , марганец - ионы Mn^{2+} , Mn^{3+} , Mn^{4+} , MnO_4^{2-} и MnO_4^- , хром ионы Cr^{3+} , CrO_4^{2-} , $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$. Изменение валентности этих элементов осуществляется сравнительно легко, поэтому для них характерны окислительно-восстановительные реакции. Гидроксиды железа и марганца обладают слабоосновными свойствами, растворяются в кислотах, но не растворяются в щелочах. Гидроксиды всех катионов третьей группы не растворимы в воде, но

могут переходить в коллоидное состояние. Соли большинства элементов этой группы образуют окрашенные растворы.

Катионы третьей аналитической группы образуют сульфиды, нерастворимые в воде, но растворимые в кислотах. В отличие от них сульфиды первой и второй группы растворимы в воде, а сульфиды четвертой и пятой группы катионов нерастворимы в кислотах. Поэтому в качестве группового реактива используют сульфид аммония. Другие растворимые сульфиды, так же осаждающие катионы третьей группы, не могут быть использованы как групповой реактив, так как с ними в раствор будут введены катионы первой и второй групп. Присутствие катиона аммония в ходе систематического анализа определяется до введения сульфида аммония, а в дальнейшем катион аммония легко удаляется из раствора в виде аммиака. Катионы третьей группы в зависимости от воздействия на них гидроксида аммония в присутствии хлорида аммония подразделяют на две подгруппы: 1 подгруппа: катионы алюминия, хрома(III), железа (III), осаждаемые водным аммиаком в присутствии хлорида аммония. 2 подгруппа: катионы железа(II), марганца(II), цинка не осаждаемые таким образом. Катионы третьей группы, подобно катионам второй группы и магния, образуют труднорастворимые карбонаты и гидрофосфаты. Кроме того, они обладают способностью образовывать комплексные соединения.

Катионы четвертой аналитической группы: Ag^+ , Pb^{2+} , Hg_2^{2+} . Четвертая аналитическая группа объединяет катионы серебра, свинца, и ртути(I). Общим свойством этих катионов является способность осаждаться под действием разбавленной соляной кислоты и ее солей в виде хлоридов-осадков белого цвета. Поэтому соляная кислота является групповым реактивом для катионов этой группы. Кроме того, катионы четвертой аналитической группы образуют нерастворимые сульфиды черного цвета, которые в отличие от катионов 5 группы, не растворяются в сульфидах натрия, калия, аммония. Мало растворимы в воде также фосфаты и карбонаты катионов четвертой группы. Растворимые соли подвергаются гидролизу и их растворы имеют кислую реакцию. В окислительно-восстановительных реакция катионы четвертой группы выступают в роли окислителей и восстанавливаются до свободных металлов. В водных растворах катионы серебра, свинца и ртути (I) бесцветны. Соединения ртути (I) содержат группировку $-\text{Hg}-\text{Hg}-$, в которой одна из двух связей каждого атома ртути используется на соединения с другим. Соли ртути(I) имеют строение $\text{Cl}-\text{Hg} - \text{Hg}-\text{Cl}$ или $\text{O}_3\text{N}-\text{Hg} - \text{Hg}-\text{NO}_3$. В этих соединениях на два атома ртути приходится два положительных заряда. Ртуть в этих соединениях является электрохимически одновалентной. При диссоциации этих соединений образуется сложный ион Hg_2^{2+} .

Пятая аналитическая группа катионов: Cu^{2+} , Co^{2+} , Ni^{2+} , Cd^{2+} , Bi^{3+} . Катионы пятой группы образуют нерастворимые в воде сульфиды, гидроксиды и основные соли. Гидроксид аммония, который используется как групповой реактив, образует с катионами пятой группы, ярко окрашенные основные соли, которые, кроме солей висмута, растворимы в избытке

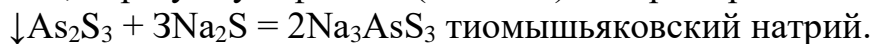
аммиака. Образующиеся при этом комплексные соли - аммиакаты, также имеют характерную окраску. Катионы меди, кадмия и висмута, кроме того, образуют комплексные соединения с цианидами и йодидами. В реакциях окисления-восстановления катионы пятой группы ведут себя как окислители и восстанавливаются до свободных металлов. В водных растворах почти все катионы пятой группы окрашены.

Шестая аналитическая группа катионов: Sn^{2+} , Sn^{4+} , Sb^{3+} , Sb^{5+} , As^{3+} , As^{5+} .

Олово, мышьяк и сурьма расположены в 4-5 группах периодической системы и обладают неметаллическими свойствами. В то же время положение этих элементов в 4-5 периодах также отражается на их свойствах и позволяет в некоторых реакциях давать соединения, характерные для металлов. В частности, сурьма, мышьяк, и олово образуют амфотерные гидроксиды. В щелочной среде эти гидроксиды диссоциируют с образованием анионов: AsO_3^{3-} , AsO_4^{3-} , SbO_4^{3-} , SbO_3^{3-} , SnO_3^{3-} . В кислой среде образуются катионы: As^{3+} , As^{5+} , Sn^{2+} , Sn^{4+} , Sb^{3+} , Sb^{5+} . Растворы солей этих катионов, образованных сильными кислотами, имеют кислую реакцию.

Мышьяк (III), сурьма (III) и олово (III) в щелочной среде ведут себя как восстановители. Мышьяк (V), сурьма (V) в кислой среде проявляют свойства окислителей.

Характерной реакцией для катионов 6 группы является образование нерастворимых в воде сульфидов при взаимодействии с сероводородом в кислой среде. Сульфиды катионов 6 группы растворяются в сульфидах натрия, калия, аммония, образуя сульфосоли (тиосоли). Например:



Лекция 4: Анализ анионов. Разделение анионов на группы.

1. Методы анализа.
2. Аналитическая классификация анионов.
3. Групповые реактивы на анионы.

Существующие методы анализа анионов можно разделить на три основные группы.

1. Систематические методы, основанные, подобно классическому сероводородному методу анализа катионов, на делении анионов на группы, осаждаемые последовательно определенными групповыми реактивами. При этом анализ ведется из одной порции исследуемого раствора.

Систематические методы анализа анионов применяют для исследования несложных смесей. Для систематического анализа более сложных смесей анионов число последовательно проводимых операций сильно возрастает. В связи с этим возрастает степень загрязнения анализируемого раствора

посторонними примесями за счет добавления все новых реактивов, и обнаружение анионов к концу анализа становится весьма затруднительным.

Схемы методов таких анализов громоздки и сложны и не находят поэтому широкого применения на практике.

2. Дробные методы анализа, основанные на открытии анионов из отдельных порций исследуемого раствора, успешно применяют для анализа смесей, не содержащих мешающих друг другу анионов.

Более сложные смеси вызывают необходимость предварительного их разделения на отдельные группы.

3. Полусистематические методы анализа основаны на делении анионов на группы, но анализ исследуемого раствора проводят не из одной, а из нескольких порций.

Полусистематические методы анализа дают возможность использовать преимущества систематических и дробных методов анализа. Отделение одних групп анионов от других при помощи групповых реактивов дает возможность отделить-мешающие друг другу анионы, а использование дробного метода позволяет сократить число последовательных аналитических операций. В этом случае групповые реактивы используются не только для разделения анионов, но и для обнаружения данной группы анионов.

При анализе анионов нет надобности разделять их в каждом отдельном случае. Чаще всего в зависимости от предварительных испытаний, предшествующих методу анализа и позволяющих с некоторой степенью достоверности установить наличие или отсутствие тех или иных анионов, многие анионы при совместном присутствии могут быть обнаружены дробным методом в отдельных порциях исследуемого раствора.

Аналитическая классификация анионов по группам, в отличие от аналитической классификации катионов, разработана не столь подробно. Не существует общепризнанной и повсеместно принятой классификации анионов по аналитическим группам. Описаны различные классификации анионов.

Чаще всего принимают во внимание растворимость солей бария и серебра тех или иных анионов и их окислительно-восстановительные свойства в водных растворах. В любом случае удастся логически разделить на группы только часть известных анионов, так что *всякая классификация анионов ограничена и не охватывает все анионы, представляющие аналитический интерес.*

При аналитической классификации анионов, *основанной на образовании или малорастворимых солей бария и серебра*, анионы, охваченные этой классификацией, делят обычно на три группы.

К первой группе относят анионы, образующие малорастворимые в воде (в нейтральной или слабощелочной среде) соли с катионами бария Ba^{2+} . Групповым реагентом является обычно водный раствор хлорида бария $BaCl_2$. В табл. 8 в эту первую группу включены 10 анионов: сульфат-анион SO_4^{2-} , сульфит-анион SO_3^{2-} , тиосульфат-анион $S_2O_3^{2-}$,

Примечания.

1. Во вторую группу иногда включают также бензоат-анион $\text{C}_6\text{H}_5\text{COO}^-$.
2. Бромат-ион иногда относят к III группе, так как бромат серебра AgBrO_3 растворяется в разбавленной HNO_3 .
3. Сульфид серебра Ag_2S растворяется при нагревании в растворе HNO_3 .
4. Иногда к III группе относят перхлорат-анион ClO_4^- , салицилат-анион $\text{HOC}_6\text{H}_4\text{COO}^-$ и некоторые другие анионы.

Оксалат-анион $\text{C}_2\text{O}_4^{2-}$, карбонат-анион CO_3^{2-} , тетраборат-анион $\text{B}_4\text{O}_7^{2-}$ (сюда же относятся анионы и мета-борной кислоты BO_2^-), фосфат-анион (ортофосфат-анион) PO_4^{3-} , арсенат-анион AsO_4^{3-} , арсенит-анион AsO_3^{3-} , фторид-анион F^- . Иногда в эту группу включают хромат-анион CrO_4^{2-} , дихромат-анион $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$, йодат-анион IO_3^- , перйодат-анион IO_4^- , тартрат-анион $\text{C}_4\text{H}_4\text{O}_6^{2-}$, цитрат-анион $\text{C}_6\text{H}_5\text{O}_7^{3-}$.

Вторая группа включает анионы, образующие с катионами серебра Ag^+ в разбавленных водных растворах азотной кислоты HNO_3 малорастворимые соли серебра. Групповым реагентом является водный азотнокислый раствор нитрата серебра AgNO_3 . Анионы второй группы: хлорид-анион Cl^- , бромид-анион Br^- , йодид-анион, бромат-анион BrO_3^- (этот анион иногда исключают из второй группы, поскольку бромат серебра AgBrO_3 растворяется в разбавленной азотной кислоте), цианид-анион CN^- , тиоцианат-анион (роданид-анион) SCN^- , сульфид-анион S^{2-} . Порой к этой группе относят анион $\text{C}_6\text{H}_5\text{COO}^-$ бензойной кислоты и ряд других анионов: $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{4-}$, $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{3-}$, IO_3^- , ClO_4^- .

К третьей аналитической группе в рамках рассматриваемой классификации относят анионы, не образующие малорастворимых в воде солей бария или серебра, а именно: нитрит-анион NO_2^- , нитрат-анион NO_3^- и ацетат-анион CH_3COO^- , хотя число их гораздо больше. Например, в третью группу иногда включают салицилат-анион $\text{HOC}_6\text{H}_4\text{COO}^-$, бромат-анион BrO_3^- , перхлорат-анион ClO_4^- . Групповой реагент на анионы третьей аналитической группы отсутствует.

При аналитической классификации анионов, *основанной на их окислительно-восстановительных свойствах*, анионы обычно делят на три группы: анионы-окислители, анионы-восстановители и индифферентные анионы, т.е. такие, которые не обладают выраженными окислительно-восстановительными свойствами в обычных условиях.

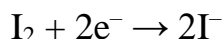
Примечания.

1. Нитрат-ион NO_3^- в слабокислой среде практически не реагирует с йодидом калия KI .
2. Нитрит-ион NO_2^- относят к I или II группе.
3. Оксалат-ион $\text{C}_2\text{O}_4^{2-}$ заметно обесцвечивает раствор перманганата калия только при нагревании.
4. Хлорид-ион Cl^- в обычных условиях медленно реагирует с раствором перманганата калия.

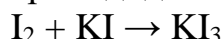
К первой группе в рамках этой классификации относят анионы-окислители, окисляющие йодид-ионы I^- в сернокислой среде до

молекулярного йода I_2 . Таких анионов четыре: бромат-анион BrO^- , арсенат-анион AsO_3^{3-} , нитрат-анион NO_3^- (хотя этот анион *в слабокислой среде* практически не реагирует с йодид-ионами) и нитрит-анион NO_2^- . Последний анион иногда относят ко второй группе анионов-восстановителей, поскольку, в зависимости от условий, нитрит-анион может реагировать и как окислитель, и как восстановитель. Групповым реагентом на анионы-окислители первой группы является водный раствор йодида калия KI в сернокислой среде.

Вторая группа включает анионы-восстановители, которые в водных растворах способны восстанавливать йод I_2 до йодид-ионов I^- или обесцвечивают водный сернокислый раствор перманганата калия $KMnO_4$, восстанавливая марганец(VII) в перманганат-ионе MnO_4^- до марганца(II) - катионов Mn^{2+} . Существует 11 анионов-восстановителей: сульфид-анион S^{2-} , сульфит-анион SO_3^{2-} , тиосульфат-анион $S_2O_3^{2-}$, арсенит-анион AsO_3^{3-} , нитрит-анион NO_2^- (иногда он включается в первую группу), оксалат-анион $C_2O_4^{2-}$, хлорид-анион Cl^- , бромид-анион Br^- , йодид-анион I^- , цианид-анион CN^- , тиоцианат-анион SCN^- . Групповым реагентом на все анионы этой группы является водный сернокислый раствор перманганата калия $KMnO_4$. В присутствии анионов-восстановителей розово-фиолетовая окраска раствора перманганата калия исчезает (раствор обесцвечивается), поскольку перманганат-ионы разрушаются. В качестве группового реагента на первые четыре аниона (сульфид-, сульфит-, тиосульфат- и арсенит-анионы) рекомендуют также использовать раствор йода в водном растворе йодида калия, который также обесцвечивается в присутствии указанных анионов-восстановителей (исчезает желтая окраска раствора йода) вследствие восстановления йода до йодид-ионов:



Йодид калия вводится в раствор йода для того, чтобы повысить растворимость йода: в присутствии йодид-ионов растворимость йода увеличивается по сравнению с его растворимостью в чистой воде вследствие образования хорошо растворимого трийодида калия KI_3 :



К третьей группе относят анионы, не являющиеся в обычных условиях ни окислителями, ни восстановителями. В табл. 9 указаны только пять таких анионов: сульфат-анион SO_4^{2-} , карбонат-анион CO_3^{2-} , ортофосфат-анион PO_4^{3-} , ацетат-анион CH_3COO^- и тетраборат-анион $B_4O_7^{2-}$. Групповой реагент отсутствует.

Лекция 5: Раствор как среда для выполнения аналитических реакций

1. Активность, коэффициент активности, ионная сила растворов.
2. Основные типы равновесий в количественном анализе.
3. Равновесие в системе осадок-раствор.

Активность

Для более точных расчётов на основе закона действия масс вместе равновесных концентраций пользуются активностями.

Эта величина введена для учёта взаимного притяжения ионов, взаимодействие растворённого вещества с растворителем и других явлений, изменяющих подвижность ионов и не учитываемых теорией электролитической диссоциации.

Активность для бесконечного разбавленных растворов равна концентрации (5.1):

$$a = C \quad (5.1)$$

Для реальных растворов вследствие сильного проявления межмолекулярных сил активность меньше концентрации.

Активность можно рассматривать как величину, характеризующую степень связанности частиц электролита. Таким образом активность является эффективной (действующей) концентрации, проявляющей себя в химических процессах в качестве реально действующей массы в отличие от общей концентрации вещества в растворе.

Коэффициент активности. Численно активность равна концентрации, умноженной на коэффициент f , называемой коэффициентом активности (5.2):

$$a = Cf \quad (5.2)$$

Коэффициент активности является величиной, отражающей все имеющиеся в данной системе явления, вызывающей изменения подвижности ионов, и представляет собой отношение активности концентрации: f . При бесконечном разбавлении концентрации и активность становятся равными, а коэффициент активности равняется единице.

Для реальных систем коэффициент активности обычно меньше единицы. Активности и коэффициенты активности, отнесённые к бесконечно разбавленным растворам, отмечают индексом (*) и обозначают соответственно a^* , f^* , γ^* .

Значения коэффициентов активностей. Зависимость коэффициентов активностей от различных факторов сложна и её определение встречает некоторые трудности, поэтому в ряде случаев «в особенности в случаях растворов слабых электролитов», где не требуется большая точность, в аналитической химии ограничиваются применением закона действия масс в его классической форме.

Зависимость коэффициентов активностей иона от ионной силы очень разбавленного водного раствора электролита выражается следующей формулой Дебая и Хюккеля (5.3):

$$\lg f = -0,5Z^2\sqrt{\mu} \quad (5.3)$$

Пример. Вычислить активность ионов в растворе, содержащем в одном литре 0,001 моль $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4 \cdot \text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$.

Решение. На основании формулы (26.3) вычисляем ионную силу раствора:

$$\begin{aligned} \mu &= 0,5 ([\text{NH}_4^+] * 1^2 + [\text{Fe}^{3+}] * 3^2 + [\text{SO}_4^{2-}] * 2^2) \\ &= 0,5 [0,001(2 * 1^2 + 2 * 3^2 + 4 * 2^2)] = 0,5(0,001 * 36) = 0,018 \\ &\approx 0,02 \end{aligned}$$

Приближённые значения средних коэффициентов активности f при $\mu = 0,02$ соответственно равны:

$$f_{\text{NH}_4^+} = 0,87; f_{\text{Fe}^{3+}} = 0,28; f_{\text{SO}_4^{2-}} = 0,57$$

Следовательно:

$$\begin{aligned} a_{\text{NH}_4^+} &= 0,001 * 2 * 0,87 \approx 1,7 * 10^{-3} \\ a_{\text{Fe}^{3+}} &= 0,001 * 2 * 0,28 \approx 5,6 * 10^{-4} \\ a_{\text{SO}_4^{2-}} &= 0,001 * 4 * 0,57 \approx 2,3 * 10^{-3} \end{aligned}$$

Гетерогенными называют системы, состоящие из двух или нескольких фаз. Каждая фаза отделена от другой поверхностями. Например, система, состоящая из жидкости и осадка, образованном двумя фазами: твёрдой (осадок) и жидкой (насыщенный раствор).

Гетерогенными системами являются жидкости, соприкасающиеся с твёрдыми телами; газы, соприкасающиеся с жидкостями или с твёрдыми телами; смесь нерастворимых в друг друга жидкостями; смеси твёрдых тел различного состава, за исключением смешанных кристаллов.

Равновесие в водных растворах слабых электролитов.

Константа электролитической диссоциации. Частным случаем константы равновесия реакции служит константа электролитической диссоциации, являющаяся характерной величиной для данного электролита, растворённого в определённом растворителе.

Например, константа электролитической диссоциации:

а) для одноосновной кислоты

$$\begin{aligned} \text{CH}_3\text{COOH} &\leftrightarrow \text{H}^+ + \text{CH}_3\text{COO}^- \\ K_{\text{CH}_3\text{COOH}} &= \frac{[\text{H}^+][\text{CH}_3\text{COO}^-]}{[\text{CH}_3\text{COOH}]} = 1,82 * 10^{-5} \end{aligned}$$

б) для двухосновной кислоты

$\text{H}_2\text{CO}_3 \leftrightarrow \text{H}^+ + \text{HCO}_3^-$ первая ступень электролитической диссоциации

$$K_1 = \frac{[\text{H}^+][\text{HCO}_3^-]}{[\text{H}_2\text{CO}_3]} = 4,13 * 10^{-7}$$

$\text{HCO}_3^- \leftrightarrow \text{H}^+ + \text{CO}_3^{2-}$ вторая ступень электролитической диссоциации

$$K_2 = \frac{[\text{H}^+][\text{CO}_3^{2-}]}{[\text{HCO}_3^-]} = 4,70 * 10^{-11}$$

Первая константа электролитической диссоциации для двухосновной кислоты больше второй константы. Это показывает, что двухосновная кислота электролитически диссоциирует по первой ступени сильнее, чем по второй. Примечательно к угольной кислоте можно сказать, что H_2CO_3 является более сильной кислотой, чем HCO_3^- .

Понятие о показателях констант диссоциации кислот и оснований (pK_A и pK_B). В литературе очень часто константы диссоциации кислот и оснований выражают значениями их обратных (т.е. отрицательных) логарифмов, которые обозначают pK_A для кислот и pK_B для оснований. Например, $K_{\text{CH}_3\text{COOH}} = 1,82 \cdot 10^{-5}$, pK_A уксусной кислоты, или $\text{pK}_{\text{CH}_3\text{COOH}}$ равен $-\lg K_{\text{CH}_3\text{COOH}} = 5 - \lg 1,82 = 5 - 0,26 = 4,74$.

Соответственно pK_A азотистой кислоты представляет собой отрицательный логарифм $K_{\text{HNO}_2} = 5,1 \cdot 10^{-4}$: $\text{pK}_\text{A} = \text{pK}_{\text{HNO}_2} = -\lg K_{\text{HNO}_2} = -\lg 5,1 \cdot 10^{-4} = 4 - \lg 5,1 = 4 - 0,71 = 3,29$.

Величины pK_A и pK_B называют показателями констант диссоциации кислот и оснований соответственно. Пользование показателями констант диссоциации вместо самих констант диссоциации, выражаемых числами, возведёнными в степень со знаком минус, представляет больше удобства. Сравнивая значения pK_A и pK_B одноосновных или многоосновных кислот, можно легко судить о силе электролитов. Например, H_3PO_4 является более сильной кислотой, чем H_2PO_4^- которая в свою очередь сильнее HPO_4^{2-} , так как $\text{pK}'_\text{A} < \text{pK}''_\text{A} < \text{pK}'''_\text{A}$; т.е. $\text{pK}_{\text{H}_3\text{PO}_4} = 1,96$; pK''_A ; т.е. $\text{pK}_{\text{HPO}_4^{2-}} = 12,44$.

Другими словами, чем меньше pK_A или pK_B , тем сильнее кислота или основание.

Степень электролитической диссоциации. Число, показывающее, какая часть от общего количества вещества, находящегося в растворе, распадется на ионы, называется степенью электролитической диссоциации (5.4).

$$a = \frac{C_{\text{дис}}}{C_{\text{общ}}} \quad (5.4)$$

Степень электролитической диссоциации **a** является числом безразмерным, для сильных электролитов равным единице, а для слабых – меньше единицы, когда $a = C_{\text{дис}}/C_{\text{общ}}$, то $a = 1$. Это значит, что электролит диссоциирован полностью (на 100%). Для того чтобы выразить степень электролитической диссоциации электролита в процентах, необходимо значение **a** умножить на 100.

Вычисление степени электролитической диссоциации. Рассмотрим равновесие какого-либо слабого электролита HAn .

Электролит HAn диссоциирует на ионы H^+ и An^- :



На основании закона действия масс можно написать:

$$\frac{[H^+][An^-]}{[HAn]} = K_{HAn}$$

Так как диссоциирует только часть (а) молекул взятого электролита, то концентрация диссоциированной части электролита равна (5.5):

$$[H^+] = aC_{общ}, [An^-] = aC_{общ} \quad (5.5)$$

где $C_{общ}$ – общая концентрация электролита HAn, т.е. концентрация недиссоциированных и диссоциированных молекул;

а – правильная дробь.

В случае бинарного электролита типа HAn каждая молекула HAn образует по одному катиону H^+ и одному аниону An^- , поэтому концентрация недиссоциированной части электролита может быть представлена так:

$$[HAn] = C_{общ} - [H^+] = C_{общ} - [An^-] = C_{общ} - aC_{общ}$$

Подставив эти значения в уравнение (5.5), получим:

$$\frac{aC_{общ}aC_{общ}}{C_{общ}-aC_{общ}} = K_{HAn}; \frac{a^2C_{общ}}{1-a} = K_{HAn} \quad (5.6)$$

Уравнение (5.6) представляет собой выражение закона разбавления, который устанавливает зависимость между степени диссоциации слабого электролита и его концентраций.

Из этого закона следует, что степень диссоциации слабых электролитов возрастает по мере разбавления раствора.

1) Чем больше разбавлен раствор, тем больше степень электролитической диссоциации растворённого электролита;

2) Степень электролитической диссоциации двух сравниваемых электролитов при одинаковой концентрации раствора больше у того электролита, который характеризуется большей константой диссоциации.

Влияние воды на свойства и поведение растворённого вещества

Вода является одним из важнейших растворителей, применяемых в практике аналитической химии, поэтому изучение влияния воды на свойства и поведение растворённого вещества представляет большой практический и теоретический интерес. Ниже рассматриваются некоторые аспекты влияния воды на растворённые вещества, а также на протекающие в водной среде реакции.

1. Электролиты с ионной кристаллической решёткой в водном растворе находятся только в виде ионов, сольватированных молекулами воды.

2. В реакциях, сопровождающихся образованием малорастворимых в воде соединений, в водных растворах выпадают осадки (например, $BaSO_4$, $PbCrO_4$, $FePO_4$ и др.).

3. В реакциях окисления – восстановления вода играет роль среды и катализатора. Многие реакции окисления – восстановления в отсутствие воды протекают медленно или не идут совсем.

4. Многие вещества, не проявляющие кислотно-основных свойств в других (неводных) растворах, ведут себя в водной среде как кислоты или основания.

5. Электролиты под влиянием воды, молекулы которой являются типичными резко выраженными диполями, способными притягиваться преимущественно к положительным ионам металлов, образуют кристаллогидраты, например $\text{CoCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ и др.

Буферные растворы.

В 0,001 н. растворе хлористоводородной кислоты $[\text{H}^+] = 10^{-3}$ моль/л. При разбавлении данного раствора в 10 раз концентрация ионов водорода во вновь полученном растворе тоже уменьшится в 10 раз и станет равной $10^{-3}:10 = 10^{-4}$ моль/л. При добавлении к исходному раствору HCl более концентрированного раствора HCl, например, равного объёма 0.2 н. раствора HCl, концентрация ионов водорода до вновь полученном растворе увеличивается:

$$[\text{H}^+] = (2 * 10^{-1} + 10^{-3})/2 \approx 10^{-3} \text{ моль/л.}$$

При добавлении к 0.01 н. раствору HCl эквивалентного количества NaOH раствор станет нейтральным, а значение $[\text{H}^+]$ уменьшится и будет равно 10^{-7} моль/л.

Следовательно, если к разбавленным растворам сильных кислот или оснований добавлять воду, кислоты или щёлочи, то происходят резкие изменения $[\text{H}^+]$ и $[\text{OH}^-]$.

В смесях водных растворов слабых кислот и их солей, а также в смесях слабых оснований и их солей концентрации ионов водорода и гидроксидов зависят не от абсолютных количеств, а от соотношений кислоты или основания и их солей. Это значит, что значение $[\text{H}^+]$ в таких смесях не зависит от разбавления смеси. В самом деле, если подобную смесь разбавить в 10 раз, то в 10 раз уменьшится концентрация компонентов смеси, а соотношение кислоты или основания и их солей не изменится и значение $[\text{H}^+]$ останется постоянным. Свойство некоторых растворов сохранять неизменной концентрацию ионов водорода при разбавлении, а также, что будет показано ниже, при добавлении к ним небольших количеств кислот или щелочей, известно под названием буферного действия.

Растворы, содержащие одновременно какую-либо слабую кислоту и её соль или какое-либо слабое основание и его соль и оказывающее буферное действие, называют буферными растворами. Буферные растворы можно рассматривать как смеси электролитов, имеющие одноимённые ионы. Присутствие в растворе слабой кислоты или слабого основания и их солей уменьшают влияние разбавления или действия других кислот и оснований на pH раствора.

Таковыми буферными растворами являются следующие смеси:

$\text{CH}_3\text{COOH} + \text{CH}_3\text{COONa}$, $\text{NH}_3 + \text{NH}_4\text{Cl}$, $\text{Na}_2\text{CO}_3 + \text{NaHCO}_3$ и др.

Буферные растворы, представляющие собой смеси слабых кислот и их солей, как правило, имеют кислую реакцию ($\text{pH} < 7$). Например, буферная смесь 0,1 М раствора CH_3COOH + 0,1 М раствора CH_3COONa имеет $\text{pH} \approx 4,7$.

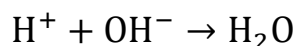
Буферные растворы, представляющие собой смеси слабых оснований и их солей, как правило, имеют щелочную реакцию ($\text{pH} > 7$). Например, буферная смесь 0,1 М раствора NH_3 + 0,1 М раствора NH_4Cl имеет $\text{pH} \approx 9,2$.

Другими буферными растворами, применяемыми в аналитической химии, являются смеси:

- 1) гидрофталат калия – хлористоводородная кислота ($\text{pH} = 2 \div 4$);
- 2) гидрофталат калия – едкий натр ($\text{pH} = 4 \div 6$);
- 3) гидрофосфат натрия – дигидрофосфат натрия ($\text{pH} = 5,8 \div 8$);
- 4) триэтаноламин – хлористоводородная кислота ($\text{pH} = 7 \div 8,6$);
- 5) борная кислота – тетраборат натрия ($\text{pH} = 7,5 \div 9,0$);
- 6) гидрокарбонат натрия – карбонат натрия ($\text{pH} = 9,2 \div 11,4$).

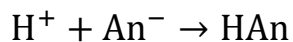
Таким образом, буферные растворы могут представлять собой не только смеси слабых кислот или оснований с их солями, но и смеси других электролитов, проявляющих кислотно-основные свойства.

Сущность буферного действия. Действие буферных растворов основано на том, что отдельные компоненты буферных смесей связывают ионы водорода или гидроксиды вводимых в них кислот или оснований с образованием слабых электролитов. Например, если к буферному раствору, содержащему слабую кислоту HAn и соль этой кислоты KtAn , прибавить сильное основание, то произойдёт реакция образования слабого электролита – воды:



Вместо израсходованных ионов водорода, вследствие диссоциации слабой кислоты HAn , проявляются новые ионы водорода. В результате концентрация H^+ -ионов в буферном растворе остаётся на прежнем уровне.

Если к указанной буферной смеси прибавить сильную кислоту, то произойдёт реакция:



т.е. An^- -ионы, образующиеся при электрической диссоциации соли KtAn , соединяясь с ионами водорода прибавленной кислоты, образуют молекулы слабой кислоты. Поэтому концентрация ионов водорода от прибавления сильной кислоты к буферной смеси тоже практически не изменится. Подобным же образом можно объяснить действие других буферных смесей.

Буферная ёмкость. Способность буферных растворов поддерживать постоянство значения pH не безгранична и зависит от качественного состава буферного раствора и концентрации его компонентов. При добавлении к буферному раствору значительных количеств сильной кислоты или сильного основания наблюдается заметное изменение pH . Причём для различных буферных смесей, отличающихся друг от друга по составу, буферное действие неодинаково. Следовательно, буферные смеси можно различать по

силе оказываемого ими сопротивления по отношению к действию кислот и оснований, вводимых в буферный раствор в одинаковых количествах и определённой концентрации. Предельное количество кислоты или основания определённой концентрации (моль/л или г-экв/л), которое можно добавить к 1л буферного раствора, чтобы значение pH его изменилось только на единицу, называют буферной ёмкостью.

Если $[H^+]$ одного буферного раствора изменяется при добавлении сильной кислоты меньше, чем $[H^+]$ другого буферного раствора при добавлении того же количества кислоты, то первая смесь обладает большей буферной ёмкостью. Для одного и того же буферного раствора буферная ёмкость больше, чем выше концентрация его компонентов.

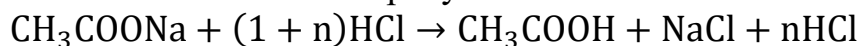
Пример. Определите, какая будет среда раствора, если к CH_3COONa прибавить хлористоводородную кислоту.

Решение. При смешении CH_3COONa с HCl могут быть три случая:

- 1) смешаны эквиваленты количества CH_3COONa и HCl

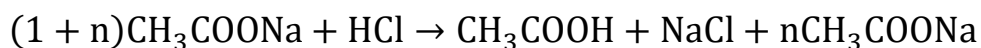


- 2) кислоты взято больше требуемого эквивалентного количества:



избыток

- 3) кислоты взято меньше эквивалентного количества:



Осаждение как один из основных методов химического анализа

Последовательность операций, применяемых в химическом анализе. Химический анализ вещества складывается из ряда общих последовательных операций: отбора проб вещества, подлежащего анализу; установление качественного состава вещества; выбора методов извлечения, концентрирования, разделения и определения элементов и их соединений, т.е. выбора наиболее приемлемого метода анализа; приготовления раствора для анализа; определения избранным методом содержания в анализируемом веществе тех или иных компонентов и т.д. Иногда в анализируемом веществе тех или иных компонентов и т.д. Иногда помимо указанных операций применяют и другие, а в ряде случаев необходимость в выполнении тех или иных операций отпадает.

Для успешного анализа какого-либо сложного вещества, представляющего собой смесь различных химических соединений, часто необходимо извлечь и разделить химические элементы или группы элементов, составляющие данное анализируемое вещество.

С этой целью применяют:

1. Методы осаждения малорастворимых осадков, основанные на химическом взаимодействии компонентов исследуемого вещества с соответствующими реактивами.

2. Методы электрохимического разделения, основанные на выделении металлов или некоторых малорастворимых соединений

(AgCl, PbO₂ и др.) постоянным электрическим током, играющим роль своеобразного осадителя.

3. Методы перевода (экстрагирования) определяемого вещества в жидкую фазу, не смешивающуюся с водой, основанные на применении органических растворителей. В которых растворяется данный компонент.

4. Методы отгонки, основанные на образовании летучих соединений.

5. Методы для хроматографического разделения и др.

Подробнее эти методы рассматриваются в количественном анализе.

Одной из важнейших операций химического анализа является выделения осадков из растворов. В химическом анализе широко применяют обменные реакции, сопровождающиеся образованием осадков.

Процесс выделения из раствора твёрдой фазы – осадка называется осаждением.

Кристаллические и аморфные осадки. По внешнему виду осадки могут быть очень разнообразными: творожистые (AgCl), кристаллические (BaSO₄), зернистые (PbSO₄), студенистые [Al(OH)₃], хлопьевидные (As₂S₃), желатинообразные (H₂SiO₃) и т.п. Однако классификация осадков по их внешнему виду ненаучна и носит случайный характер, так как одно и то же вещество в зависимости от условий осаждения может образовывать осадки различного вида.

Все осадки разделяют по их структуре на два типа: кристаллические и аморфные.

Кристаллическая структура осадков внешне отличается от аморфной тем, что каждое кристаллическое соединение выпадает в определённой присущей ему кристаллической форме, как правило, хорошо различимой под микроскопом. Форма крупных кристаллов хорошо видна даже невооружённым глазом. При дроблении кристаллов осколки сохраняют ту же структуру.

Внутренняя структура кристаллов характеризуется тем, что молекулы или атомы данного соединения разложены в определённом порядке и образуют так называемую кристаллическую решётку. Строение кристаллической решётки исследуют при помощи рентгеноструктурного анализа.

Кристаллические осадки в процессе их образования сравнительно быстро оседают и легко отделяются при фильтровании.

Осадки аморфной структуры не обнаруживают под микроскопом частиц определённой формы, так как при аморфном строении вещества молекулы его расположены беспорядочно и не образуют кристаллической решётки.

Аморфные осадки представляют собой рыхлые, хлопьевидные, студенистые, медленно осаждающиеся массы, трудно поддающиеся отделению и промыванию.

Насыщенные, ненасыщенные и перенасыщенные растворы. Раствор, содержащий максимально количество вещества, которые может раствориться в

данном количестве растворителя при определённой температуре с образованием устойчивого раствора, называют насыщенным. При внесении новых количеств данного вещества в такой раствор вещество больше не растворяется, концентрация раствора не меняется; твёрдая и жидкая фазы находятся в равновесии.

Всякий раствор, содержащий меньшее количество растворимого вещества, чем насыщенный, является ненасыщенным раствором. При внесении в него дополнительных количеств данного вещества растворение его продолжается, и концентрация раствора увеличивается.

Растворы, содержащие больше растворённого вещества, чем соответствует его нормальной растворимости при данной температуре, называют перенасыщенными. При введении кристаллов этого вещества (затравка) в перенасыщенный раствор его или встряхивании колбы с этим раствором избыток растворённого вещества немедленно кристаллизуется и выпадает из раствора.

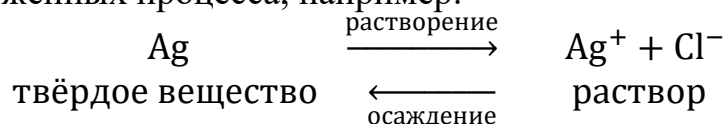
Растворы, концентрация которых численно приближается к количеству концентрированного раствора данного вещества, являются концентрированными, а сильно отличающиеся по своему составу от насыщенных – разбавленными. Предельно разбавленными растворами называют растворы, содержащие чрезвычайно мало растворённого вещества.

Это вовсе не означает, что концентрированный раствор содержит много растворённого вещества. Серная кислоты смешивается с водой в любых соотношениях. Поэтому 90%-ная H_2SO_4 является очень концентрированной. Но 50%-ная H_2SO_4 является разбавленной в 2 раза по сравнению со 100%-ой H_2SO_4 . Предельная растворимость хлористого водорода в воде составляет около 42,5%. Поэтому 35%-ная хлористо-водородная кислота является очень концентрированной. Таким образом, 50%-ная серная кислота, несмотря на относительно большее содержание растворённого вещества в единице объёма, чем в 35%-ной концентрированной хлористоводородной кислоте, является более разбавленной.

Насыщенный раствор малорастворимого в воде Ba_2SO_4 содержащий всего лишь около 10^{-5} моль/л, является концентрированным.

Произведение растворимости.

При растворении какого-либо вещества в воде одновременно протекают два противоположенных процесса, например:



Когда раствор какого-либо вещества насыщен, то процесс растворения новых количеств этого вещества преобладает над процессом осаждения (выделения) его и раствора. В перенасыщенном растворе наблюдается обратное явление – преобладает процесс выделения растворённого вещества из раствора. В насыщенном растворе, находящемся над осадком растворённого вещества, устанавливается состояние динамического равновесия. В этом случае скорость растворения равна скорости осаждения.

При установившемся равновесии в единицу времени столько же ионов $\text{Ag}^+ + \text{Cl}^-$ переходит в осадок, сколько их переходит в раствор поверхности осадка.

Согласно закону действия масс при установившемся равновесии в насыщенном водном растворе AgCl :

$$\frac{[\text{Ag}^+][\text{Cl}^-]}{[\text{AgCl}]} = K_{\text{AgCl}}$$

где $[\text{Ag}^+]$ и $[\text{Cl}^-]$ - равновесные концентрации ионов серебра и хлора; $[\text{AgCl}]$ – концентрация вещества в твёрдой фазе, т.е. содержание вещества в единице объёма осадка.

В гомогенных системах столкновения между элементарными частицами происходят во всей массе вещества. В гетерогенных системах столкновение между элементарными частицами растворённого вещества и твёрдого вещества происходит лишь на поверхности раздела фаз, и, независимо от количества твёрдого вещества, его концентрация остаётся постоянной и не влияет на скорость реакции. Поэтому можно написать:

$$[\text{Ag}^+][\text{Cl}^-] = K_{\text{AgCl}}[\text{AgCl}] = \text{const}$$

Произведение концентраций ионов малорастворимого электролита в его насыщенном водном растворе называют произведением растворимости и обозначают знаком ПР с индексом этого электролита, о котором идёт речь. Например:

$$[\text{Ag}^+][\text{Cl}^-] = \text{ПР}_{\text{AgCl}}$$

или в общем виде для малорастворимого бинарного электролита (5.7):

$$[\text{Kt}][\text{An}] = \text{ПР}_{\text{KtAn}} = \text{const} \quad (5.7)$$

т.е. при установившемся равновесии в насыщенном водном растворе малорастворимого электролита при данных температуре и давлении независимо от изменения концентраций отдельных ионов значение ПР_{KtAn} остаётся постоянным.

Например, если в растворе AgCl увеличить концентрацию Ag^+ -ионов, то соответственно уменьшится концентрация Cl^- -ионов, и наоборот.

Значение произведений растворимости можно найти в справочниках.

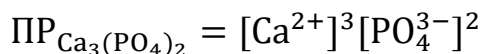
В ряде случаев данные, приводимые в различных литературных источниках, расходятся. Однако порядок цифр остаётся неизменным и не сказывается на результате расчётов.

Общее уравнение, выражающее произведение растворимости. В общем виде для малорастворимого электролита Kt_aAn_b произведение растворимости выражают уравнением (5.8):

$$\text{ПР}_{\text{Kt}_a\text{An}_b} = [\text{Kt}]^a[\text{An}]^b = \text{const} \quad (5.8)$$

где $[Kt]$ и $[An]$ – равновесные концентрации катионов и анионов, образующихся при электрической диссоциации электролита Kt_aAn_b ; a, b – коэффициенты, показывающие число соответствующих ионов, образующихся при электрической диссоциации одной молекулы электролита.

Например:



В ненасыщенном растворе ионное произведение меньше, чем произведение растворимости; поэтому осадок (если он имеется) будет переходить в раствор до тех пор, пока значение ионного произведения не достигнет значения произведения растворимости.

В перенасыщенном растворе ионное произведение превышает произведение растворимости, поэтому осадок будет образовываться до тех пор, пока значение ионного произведения не станет равным значению произведения растворимости.

В аналитической практике применение правила произведения растворимости даёт возможность учитывать изменение концентрации одних ионов малорастворимого электролита в зависимости от изменения концентрации других.

Лекция 6: Гравиметрический анализ

1. Классификация гравиметрических методов анализа – методы осаждения, прямые и косвенные методы отгонки.
2. Общая схема аналитического определения по методу осаждения.
3. Соосаждение, его роль в химическом анализе.

Общая характеристика гравиметрического анализа

Гравиметрический (весовой) анализ является одним из важнейших методов количественного анализа. Он сыграл большую роль при установлении законов постоянства состава, кратных отношений, периодического закона и др. Его применяют при определении химического состава самых разнообразных природных и горных объектов, горных пород, руд, минералов, металлов, сплавов, силикатов и других неорганических веществ.

Сущность гравиметрического анализа

Гравиметрическим методом называют метод количественного химического анализа, основанный на точном измерении массы определяемого вещества или его составных частей, выделяемых в химически чистом состоянии или в виде соответствующих соединений (точно известного постоянного состава).

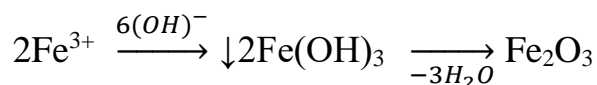
Классификация методов гравиметрического анализа

Все многочисленные гравиметрические определения можно разделить на три большие группы: методы выделения, осаждения и отгонки.

Методы выделения. В методах выделения определяемый компонент количественно выделяют в свободном состоянии из анализируемого вещества и взвешивают на аналитических весах. Так, например, количественно определяют золото и медь в сплаве.

Методы осаждения. В методах осаждения определяемый компонент количественно осаждают химическими способами в виде малорастворимого химического соединения строго определенного состава. Выделившийся осадок промывают, высушивают или прокаливают. При этом осадок большей частью превращается в новое вещество точно известного состава, которое и взвешивают на аналитических весах. В анализе различают: форму осаждения, т.е. форму, в виде которой осаждают определяемое вещество, и весовую форму, т.е. форму, в виде которой определяемое вещество взвешивают. Весовая форма может иметь ту же формулу, что и форма осаждения. Например, при определении сульфат-ионов гравиметрическим методом, путем осаждения их ионами бария, формула формы осаждения (осадка) и формула весовой формы при соблюдении всех требуемых условий анализа одна и та же.

В некоторых гравиметрических методах определения путем осаждения формула весовой формы отличается от формулы осадка. Например, при определении ионов железа, осаждаемых в виде гидроокиси, схема определения:

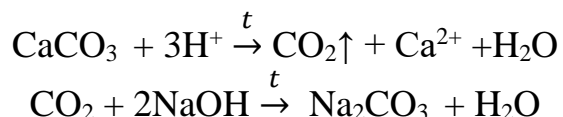


Определяемое	форма	весовая
вещество	осаждения	форма

Методы отгонки. В методах отгонки определяемый компонент количественно отгоняют в виде летучего соединения. Определяемую часть отделяют путем нагревания анализируемого вещества или действием соответствующего реагентов, сопровождающимися выделением летучих продуктов. Методы отгонки бывают прямыми и косвенными

Прямые методы отгонки. Определяемый летучий компонент поглощают специфическим поглотителем и по увеличению массы последнего вычисляют количество определяемого компонента.

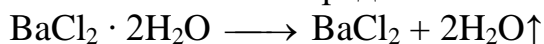
Примером прямого гравиметрического определения летучего вещества является определения CO_2 в карбонатных породах, основанное из разложения карбонатов кислотами:



Образец карбоната разлагают в специальных приборах, позволяющих улавливать выделяющийся CO_2 . Содержание CO_2 по увеличению массы поглотительной трубки, наполненной натронной известью ($\text{CaO} + \text{NaOH}$).

Косвенные методы отгонки. В косвенных методах определения узнают массу остатка вещества после полного удаления определяемого вещества.

Разность масс до и после отгонки определяемого вещества дает возможность вычислить количество определяемого компонента. Схема этого определения:

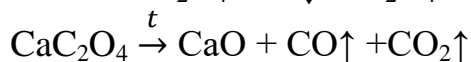
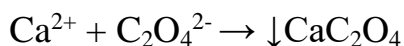


Косвенные способы гравиметрических определений применяют при определении влажности материалов, кристаллизационной воды в кристаллогидратах, потерь при прокаливании и т. п.

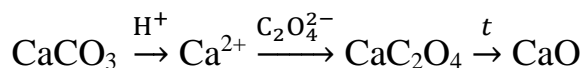
Расчеты в гравиметрическом анализе

Расчет навески анализируемого вещества. Для расчета навески (а) анализируемого вещества составляют пропорцию, исходя из уравнения реакций. Следует также учитывать, что если анализируемое вещество содержит значительное количество посторонних примесей, то навеска должна соответствовать содержанию определяемого вещества в исследуемом образце.

а) Для кристаллических осадков. Например, для определения в CaCO_3 кальция осаждением в виде CaC_2O_4 навеску анализируемого вещества вычисляют, исходя из следующих уравнений реакций:



т. е.



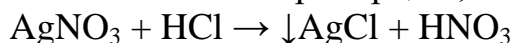
Следовательно

$$M_{\text{CaCO}_3} - M_{\text{CaO}} \mid a = M_{\text{CaCO}_3} \cdot 0,5 / M_{\text{CaO}} = 100,1 \cdot 0,5 / 56,1 = 0,9 \text{ г}$$

$$a - 0,5 \text{ г} \quad \mid$$

где 0,5 – рекомендуемая масса весовой формы определяемого вещества (в граммах) для кристаллических осадков.

Расчет объема раствора осадителя. Для расчета объема раствора осадителя составляют пропорцию, исходя из уравнения реакции. Например:



Количество осадителя (хлороводородной кислоты) в граммах, необходимое для осаждения Ag^+ - ионов из образца нитрата серебра, вычисляют на основании пропорции:

$$M_{\text{HCl}} - M_{\text{AgNO}_3} \mid g_{\text{HCl}} = M_{\text{HCl}} \cdot \text{AgNO}_3 / M_{\text{AgNO}_3}$$

$$g_{\text{HCl}} - a_{\text{AgNO}_3} \mid$$

Для определения объема раствора осадителя необходимо знать его концентрацию и плотность.

Практически количество приливаемого осадителя должно превышать теоретически рассчитанное в полтора раза.

В общем виде при расчете объема раствора осадителя пользуются следующей формулой 6.1:

$$V_B = \frac{1,5 \cdot m \cdot M_B \cdot a \cdot 100}{n \cdot M_A \cdot C \cdot P} \quad (6.1)$$

где a – навеска образца анализируемого вещества, г;
 M_A – мольная масса определяемого вещества;
 M_B – мольная масса осадителя;
 V_B – объем раствора осадителя;
 P – плотность раствора осадителя, г /мл;
 C – концентрация раствора осадителя, %;
 $1,5$ – практически найденный коэффициент;
 m, n – коэффициенты, определяемые из уравнений реакций.

Расчет результатов определения при анализе по методу осаждения.

Содержание определяемого вещества обычно вычисляют в граммах или в процентах.

Расчет массы определяемого вещества. Массу определяемого вещества (g_A) в граммах находят по формуле 6.2:

$$g_A = a_{A_1} F_B \quad (6.2)$$

где a_{A_1} – масса весовой формы определяемого вещества, г;
 F_B – аналитический множитель (фактор) гравиметрического анализа.

Значение F_B находят по справочным таблицам. Этот фактор представляет собой отношение 6.3:

$$F_B = \frac{m M_A}{n M_{A_1}} \quad (6.3)$$

где M_A – мольная масса определяемого вещества;
 M_{A_1} – мольная масса весовой формы определяемого вещества;
 m, n – коэффициенты.

Например, если нужно определить содержание железа в анализируемом растворе по массе выделенного Fe_2O_3 . То аналитический множитель (F_B) выражают отношением $2M_{Fe}/M_{Fe_2O_3}$ (где $m = 2$ и $n = 1$).

Аналитический множитель (фактор) гравиметрического анализа обозначают в данном случае F_{2Fe/Fe_2O_3} . Если аналитический множитель обозначить $F_{Fe_2O_3/2Fe}$, то его можно использовать для расчета Fe_2O_3 по массе выделенного железа.

В первом случае:

$$F_{2Fe/Fe_2O_3} = \frac{2M_{Fe}}{M_{Fe_2O_3}} = 0,6994$$

во втором случае:

$$F_{Fe_2O_3/2Fe} = \frac{M_{Fe_2O_3}}{2M_{Fe}} = 1,4297$$

Следовательно, при выражении аналитического множителя (фактора) гравиметрического анализа в числителе указывают формулу определяемого вещества, а в знаменателе – формулу его весовой формы.

Лекция 7: Титриметрические методы анализа. Принцип титриметрии

1. Требования к реакциям, которые используются в титриметрическом анализе.
2. Способы выражения концентрации растворов.
3. Расчеты в титриметрическом методе анализа.

Титриметрический анализ – метод определения количества вещества путем точного измерения объема растворов веществ, вступающих между собой в реакцию.

В основе большинства вычислений лежит закон эквивалентов согласно которому: количество эквивалентов исходного вещества равно количеству эквивалентов продуктов реакции 7.1.

$$C_1V_1 = C_2V_2 \quad (7.1)$$

Титр – количество грамм вещества содержащегося в 1 мл. раствора или эквивалентное определяемому веществу.

Способы выражения концентрации растворов

При приготовлении рабочих растворов и вычислениях результатов в титриметрии обычно используют следующие способы выражения концентрации:

1) **Массовая доля** (или процентная концентрация вещества) – это отношение массы растворенного вещества m к общей массе раствора. Для бинарного раствора, состоящего из растворённого вещества и растворителя 7.2:

$$\omega = \frac{m_{\text{в-ва}}}{m_{\text{р-ра}}} \quad (7.2)$$

где ω – массовая доля растворенного вещества;

$m_{\text{в-ва}}$ – масса растворённого вещества;

$m_{\text{р-ра}}$ – масса растворителя.

2) **Молярная концентрация** или **молярность** – это количество молей растворённого вещества в одном литре раствора V формула 7.3:

$$C = \frac{n}{V} \quad (7.3)$$

где V – объем раствора (л), содержащего n моль эквивалентов;

3) **Нормальная концентрация растворов** (нормальность или молярная концентрация эквивалента) – число грамм-эквивалентов данного вещества в одном литре раствора (7.4).

$$C_H = \frac{z}{V_{p-ра}} \quad (7.4)$$

где C_H – нормальная концентрация, моль-экв/л;

z – число эквивалентности;

$V_{p-ра}$ – объём раствора, л.

4) **Титр** – содержание вещества в граммах в 1 мл раствора 7.5:

$$T = \frac{m_{в-ва}}{V_{p-ра}} \quad (7.5)$$

С использованием T возможен простой расчет навески вещества, необходимой для приготовления определенного объема рабочего раствора с заданным титром. $T(B/A)$ – титр рабочего раствора B по определяемому веществу A , г/мл (условный титр). Он показывает, какая масса вещества A эквивалентна или оттитровывается одним миллилитром рабочего раствора B .

Между указанными способами выражения концентрации существует простая связь(7.6-7.10):

$$N = \frac{T \cdot 1000 \cdot n}{M} \quad (7.6)$$

$$C = \frac{T \cdot 1000}{M} \quad (7.7)$$

$$T(B/A) = \frac{T(B) \cdot N(A)}{N(B/B)} \quad (7.8)$$

$$C_H(B/B) = \frac{T(B/A) \cdot 1000}{N(A/A)} \quad (7.9)$$

$$C_H(B) = \frac{T(B/A) \cdot 1000}{N(A)} \quad (7.10)$$

В анализе чаще всего пользуются растворами с концентрациями $\sim 0,002$ или $0,1$ моль/л. Использование в титриметрии концентрации C_H (моль эквивалента B в одном литре раствора) связано с удобством расчетов, т. к. при одинаковых концентрациях растворов веществ A и B реакции идут между равными объемами этих веществ (согласно закону эквивалентов) (7.11):

$$n(A) = n(B) \text{ или } C_H(B/B) \cdot V(B) = C_H(A/A) \cdot V(A) \quad (7.11)$$

В практике титриметрии часто пользуются так называемым поправочным коэффициентом k , который показывает степень отклонения практической концентрации полученного раствора от его теоретического (расчетного) значения 7.12:

$$k = \frac{c(B)}{c(B)_{\text{теор}}} \text{ или } k = \frac{T(B)}{T(B)_{\text{теор}}} \quad (7.12)$$

Расчеты при приготовлении рабочих растворов и установлении их концентрации

Приготовление разбавленного раствора. Пусть c – количество раствора, $m\%$ – концентрация раствора, который нужно разбавить до концентрации $n\%$. Получающееся при этом количество разбавленного раствора x вычисляют по формуле 7.13:

$$x = \frac{a \cdot m}{n} \quad (7.13)$$

а объем воды V для разбавления раствора вычисляют по формуле 7.14:

$$V = a\left(\frac{m}{n} - 1\right) \quad (7.14)$$

Смешивание двух растворов одного и того же вещества различной концентрации для получения раствора заданной концентрации. Пусть смешиванием a частей $m\%$ -ного раствора с x частями $n\%$ -ного раствора нужно получить раствор, тогда (7.15):

$$x = \frac{n(l-m)}{n-l} \quad (7.15)$$

Расчет при приготовлении титрованного раствора по определяемому веществу ведут также по грамм-эквиваленту растворяемого вещества, пользуясь формулой (7.15):

$$a = \frac{\text{Э}_p TV}{\text{Э}_o 1000} \quad (7.16)$$

где a – количество растворяемого вещества, г;

Э_p – грамм-эквивалент растворяемого вещества, г;

T – титр раствора по определяемому веществу, г/мл;

V – заданный объем раствора, мл;

Э_o – грамм-эквивалент определяемого вещества, г;

Формулы для расчета массы определяемого вещества по результатам титрования при разных способах выражения концентрации титранта:

1) По $c(f_{\text{экв}}B)$ (по молярной концентрации эквивалента рабочего раствора):

А) Прямое и заместителя:

– Способ отдельных навесок (7.17):

$$m(A) = \frac{c(f_{\text{ЭКВ}}B) \cdot V(B) \cdot M(f_{\text{ЭКВ}}A)}{1000} \quad (7.17)$$

– Способ пипетирования (аликвот) (7.18):

$$m(A) = \frac{c(f_{\text{ЭКВ}}B) \cdot V(B) \cdot M(f_{\text{ЭКВ}}A) \cdot V_{\text{МК}}}{1000 \cdot V_n} \quad (7.18)$$

Б) Обратное (по остатку, по избытку):

– Способ отдельных навесок (7.19):

$$m(A) = \frac{[c(f_{\text{ЭКВ}}B_1) \cdot V(B_1) - c(f_{\text{ЭКВ}}B_2) \cdot V(B_2)] \cdot M(f_{\text{ЭКВ}}A)}{1000} \quad (7.19)$$

– Способ пипетирования (аликвот) (7.20):

$$m(A) = \frac{[c(f_{\text{ЭКВ}}B_1) \cdot V(B_1) - c(f_{\text{ЭКВ}}B_2) \cdot V(B_2)] \cdot M(f_{\text{ЭКВ}}A) \cdot V_{\text{МК}}}{1000 \cdot V_n} \quad (7.20)$$

2) По Т(В) (по титру рабочего раствора В):

А) Прямое и заместителя:

– Способ отдельных навесок (7.21):

$$m(A) = \frac{T(B) \cdot V(B) \cdot M(f_{\text{ЭКВ}}A)}{M(f_{\text{ЭКВ}}B)} \quad (7.21)$$

– Способ пипетирования (аликвот) (7.22):

$$m(A) = \frac{T(B) \cdot V(B) \cdot M(f_{\text{ЭКВ}}A) \cdot V_{\text{МК}}}{M(f_{\text{ЭКВ}}B) \cdot V_n} \quad (7.22)$$

Б) Обратное (по остатку, по избытку):

– Способ отдельных навесок (7.23):

$$m(A) = \left[\frac{T(B_1) \cdot V(B_1)}{M(f_{\text{ЭКВ}}B_1)} - \frac{T(B_2) \cdot V(B_2)}{M(f_{\text{ЭКВ}}B_2)} \right] \cdot M(f_{\text{ЭКВ}}A) \quad (7.23)$$

– Способ пипетирования (аликвот) (7.24):

$$m(A) = \left[\frac{T(B_1) \cdot V(B_1)}{M(f_{\text{ЭКВ}}B_1)} - \frac{T(B_2) \cdot V(B_2)}{M(f_{\text{ЭКВ}}B_2)} \right] \cdot M(f_{\text{ЭКВ}}A) \cdot \frac{V_{\text{МК}}}{V_n} \quad (7.24)$$

3) По $T(B/A)$ (по титру рабочего раствора В, по определяемому веществу А):

А) Прямое и заместителя:

– Способ отдельных навесок (7.25):

$$m(A) = T(B/A) \cdot V(B) \quad (7.25)$$

– Способ пипетирования (аликвот) (7.26):

$$m(A) = T(B/A) \cdot V(B) \cdot \frac{V_{MK}}{V_n} \quad (7.26)$$

Б) Обратное (по остатку, по избытку):

– Способ отдельных навесок (7.27):

$$m(A) = [T(B_1/A) \cdot V(B_1) - T(B_2/A) \cdot V(B_2)] \quad (7.27)$$

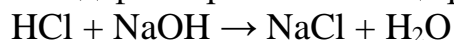
– Способ пипетирования (аликвот) (7.28):

$$m(A) = [T(B_1/A) \cdot V(B_1) - T(B_2/A) \cdot V(B_2)] \cdot \frac{V_{MK}}{V_n} \quad (7.28)$$

Раствор, титр которого известен, называется **титрованным**. Титрование – процесс добавления к исследуемому раствору или его аликвотной части эквивалентного количества титрованного раствора. При этом используются стандартные растворы – фиксаналы – растворы с точной концентрацией вещества (Na_2CO_3 , HCl).

Реакция титрования должна отвечать следующим требованиям:

- 1) высокая скорость реакции;
- 2) реакция должна протекать до конца;
- 3) реакция должна быть высоко стехиометричной;
- 4) иметь удобный метод фиксирования конца реакции.



Главная задача титриметрического анализа – не только использовать раствор точно известной концентрации (фиксанал), но и правильно определить точку эквивалентности.

Классификация титриметрических методов анализа.

Они классифицируются по типу химической реакции:

- кислотно-основное титрование; (метод нейтрализации)
- метод осаждения;
- окислительно-восстановительное титрование; (редоксиметрия)
- комплексометрическое титрование.

По типу применяемого титранта:

- алкалометрия – титрование щелочью;
- ацидиметрия – титрование кислотами;

- перманганатометрия;
- иодометрия;
- комплексонометрия и т. д.

По приемам титрования:

- прямое;
- обратное;
- заместительное.

Приёмы титрования

Различают прямое, обратное титрование и титрование заместителя.

При прямом титровании к раствору определяемого вещества (аликвоте или навеске, титруемому веществу) добавляют небольшими порциями раствор титранта (рабочий раствор).

При обратном титровании к раствору определяемого вещества добавляют сначала заведомый избыток специального реагента и затем титруют его остаток, не вступивший в реакцию.

При заместительном титровании к раствору определяемого вещества добавляют сначала заведомый избыток специального реагента и затем титруют один из продуктов реакции между анализируемым веществом и добавленным реагентом.

Метод кислотно – основного титрования

Метод кислотно-основного титрования основан на реакциях нейтрализации:



Рабочими растворами метода являются растворы сильных кислот (HCl , H_2SO_4 , HNO_3 и др.) или сильных оснований (NaOH , KOH , $\text{Ba}(\text{OH})_2$ и др.). В зависимости от титранта метод кислотно-основного титрования подразделяют на ацидиметрию, если титрантом является раствор кислоты, и алкалиметрию, если титрантом является раствор основания.

Рабочие растворы в основном готовят как вторичные стандартные растворы, поскольку исходные для их приготовления вещества не являются стандартными, а затем их стандартизуют по стандартным веществам или стандартным растворам.

Точка эквивалентности и конечная точка титрования.

Согласно правилу эквивалентности титрование необходимо продолжать до тех пор, пока количество прибавленного реагента не станет эквивалентным содержанию определяемого вещества. Наступающий в процессе титрования момент, когда количество стандартного раствора реагента (титранта) становится теоретически строго эквивалентным количеству определяемого вещества согласно определенному уравнению химической реакции, называют точкой эквивалентности.

Лекция 8: Метод кислотно-основного титрования.

1. 1.Кислотно-основное равновесие. Общие сведения о кривых титрования.
2. 2.Комплексометрическое титрование.
3. 3.Металлохромные индикаторы, механизм их действия, интервал перехода, правило выбора.

Метод кислотно-основного титрования (метод нейтрализации) – предназначен для определения концентрации кислот, оснований, солей и основан на реакции нейтрализации



Реакции кислотно-основного взаимодействия являются реакциями передачи протона от титранта к определяемому веществу или наоборот; характеризуются высокой скоростью и протекают строго стехиометрически.

Так как реакция нейтрализации не сопровождается изменением окраски раствора, точку эквивалентности определяют с помощью индикатора. Но обычно индикаторы меняют окраску не строго в точке эквивалентности, а с некоторым отклонением от неё. Другими словами, конечная точка титрования, (момент, в который происходит изменение окраски индикатора) не совпадает с точкой эквивалентности, а только более или менее соответствует ей. Поэтому даже при правильном выборе индикатора допускается погрешность – так называемая индикаторная ошибка титрования. Неправильный же выбор индикатора может вообще исказить результаты титрования.

Индикаторы, применяемые в кислотно-основном титровании: кислотно-основные индикаторы, например, метиловый оранжевый, фенолфталеин и др.

Титранты кислотно-основного титрования: растворы сильных кислот при определении концентрации оснований, растворы щелочей при определении концентрации кислот.

Стандартные вещества: карбонат натрия Na_2CO_3 , тетраборат натрия $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$ для установления титра или нормальной концентрации (стандартизации) кислот. Щавелевая кислота $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ – для стандартизации щелочей.

Определяемые вещества: сильные и слабые кислоты; сильные и слабые основания; соли, подвергающиеся гидролизу.

Виды кислотно-основного титрования:

- титрование сильной кислоты сильным основанием или наоборот;
- титрование слабой кислоты сильным основанием;
- титрование слабого основания сильной кислотой.

Для правильного титрования, и, следовательно, получения верных результатов, необходимо правильно подобрать индикатор. Для этого следует знать:

- теорию индикаторов;
- как меняется рН раствора в колбе в ходе титрования, каково значение рН в точке эквивалентности и вблизи неё?

Для ответа на эти вопросы строят кривые титрования.

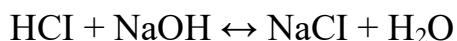
Кривая титрования – это график зависимости рН среды в колбе от объема добавленного титранта. Кривая титрования характеризуется точкой эквивалентности, точкой нейтральности, скачком титрования, линией нейтральности.

Линия нейтральности – прямая, параллельная оси абсцисс и пересекающая ось ординат при рН = 7.

Точка нейтральности – точка пересечения кривой титрования с линией нейтральности.

Скачок титрования – участок резкого изменения рН.

Титрование сильной кислоты сильным основанием (или наоборот). Расчет и построение кривой титрования. Для построения кривой титрования рассчитаем значения рН в точке эквивалентности и вблизи неё (когда добавлено титранта 0%, 90%, 99%, 99,9%, 100%, 100,1%, 101%, 110%, 200% от количества, необходимого для полной нейтрализации раствора в колбе) при титровании 10 мл 0,1н. раствора соляной кислоты 0,1н. раствором гидроксида натрия.



По условию в колбе 10 мл 0,1н. раствор HCl, следовательно, в бюретке 0,1н. раствор NaOH.

По закону эквивалентов:

$$C(\text{HCl}) \cdot V(\text{HCl}) = C(\text{NaOH}) \cdot V(\text{NaOH})$$

Следовательно, для полной нейтрализации 10 мл 0,1н. раствора HCl потребуется 10 мл 0,1н. раствора NaOH. По мере добавления к раствору кислоты, находящемуся в колбе, из бюретки раствора щелочи будет происходить постепенная нейтрализация соляной кислоты, причем $V_{\text{оттитр HCl}} = V_{\text{доб NaOH}}$.

Объем добавленного титранта, в нашем случае объем добавленной щелочи, рассчитываем по формуле 8.1:

$$V_{\text{доб NaOH}} = \frac{V_{\text{исх}} \cdot \omega}{100} \quad (8.1)$$

где ω – процент добавленного титранта.

Концентрация кислоты в колбе в процессе титрования будет меняться (8.2-8.3):

$$V_{\text{ост HCl}} = V_{\text{исх}} - V_{\text{оттитр}} \quad (8.2)$$

$$C_{\text{HCl}} = \frac{C_{\text{исх}} \cdot V_{\text{ост}}}{V_{\text{исх}}} \quad (8.3)$$

Точка №1: добавлено 0% NaOH, т.е. 0 мл. Концентрацию ионов H^+ и значение pH в колбе рассчитываем по следующим формулам:

$$[\text{H}^+] = C_{\text{HCl}} = 0,1 = 10^{-1},$$

$$\text{pH} = -\lg[\text{H}^+] = -\lg 10^{-1} = 1$$

Точка №2: добавлено 90% от объема щелочи, необходимого для нейтрализации кислоты. Объем добавленной щелочи рассчитываем по формуле (8.1):

$$V_{\text{доб NaOH}} = \frac{V_{\text{исх}} \cdot \omega}{100} = \frac{10 \cdot 90}{100} = 9 \text{ мл}$$

$$V_{\text{оттитр HCl}} = V_{\text{доб NaOH}} = 9 \text{ мл}$$

$$V_{\text{ост HCl}} = V_{\text{исх}} - V_{\text{оттитр}} = 10 - 9 = 1 \text{ мл}$$

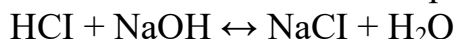
$$C_{\text{HCl}} = \frac{C_{\text{исх}} \cdot V_{\text{ост}}}{V_{\text{исх}}} = \frac{0,1 \cdot 1}{10} = 0,01 \text{ н}$$

$$[\text{H}^+] = C_{\text{HCl}} = 0,01 = 10^{-2} \text{ моль/л}$$

$$\text{pH} = -\lg[\text{H}^+] = -\lg 10^{-2} = 2$$

Аналогично рассчитываются точки №№ 3,4.

Точка №5—точка эквивалентности, так как добавлено эквивалентное количество щелочи (100%). Вся кислота в колбе оттитрована:



В колбе находится раствор хлорида натрия. Данная соль гидролизу не подвергается. Как рассчитать pH? Концентрация ионов H^+ определяется диссоциацией воды:



Из формулы ионного произведения воды

$$[\text{H}^+] \cdot [\text{OH}^-] = 10^{-14}$$

следует:

$$[\text{H}^+] = [\text{OH}^-] = \sqrt{10^{-14}} = 10^{-7}$$

$$\text{pH} = -\lg [\text{H}^+] = -\lg 10^{-7} = 7.$$

Таким образом, при титровании сильной кислоты сильным основанием (или наоборот) точка эквивалентности совпадает с точкой нейтральности.

Точка №6: теоретически продолжаем титрование, чтобы построить график и подобрать индикатор. Добавляем 100,1% от необходимого объема щелочи, следовательно, в колбе избыток щелочи.

$$V_{\text{доб NaOH}} = \frac{V_{\text{исх}} \cdot \omega}{100} = \frac{10 \cdot 100,1}{100} = 10,01 \text{ мл}$$

$$V_{\text{изб NaOH}} = V_{\text{доб NaOH}} - V_{\text{оттитр HCl}} = 10,01 - 10 = 0,01 \text{ мл}$$

Находим концентрацию щелочи в колбе по формуле 8.4:

$$C_{\text{NaOH}} = \frac{C_{\text{исх}} \cdot V_{\text{изб}}}{V_{\text{исх}}} \quad (8.4)$$

$$C_{\text{NaOH}} = \frac{C_{\text{исх}} \cdot V_{\text{изб}}}{V_{\text{исх}}} = \frac{0,1 \cdot 0,01}{10} = 0,0001 \text{ н}$$

Концентрацию гидроксид-ионов и концентрацию ионов H^+ в щелочном растворе рассчитываем по следующим формулам:

$$[\text{OH}^-] = C_{\text{NaOH}} = 0,0001 = 10^{-4} \text{ моль/л}$$

$$[\text{H}^+] = \frac{10^{-14}}{10^{-4}} = 10^{-10} \text{ моль/л}$$

$$\text{pH} = -\lg[\text{H}^+] = -\lg 10^{-10} = 10$$

Аналогично рассчитывают точки №№ 7,8,9.

Далее строим график зависимости: $\text{pH} = f(V_{\text{титранта}}, \%)$. На графике 8.1 отмечаем точку эквивалентности, скачок титрования, линию нейтральности.

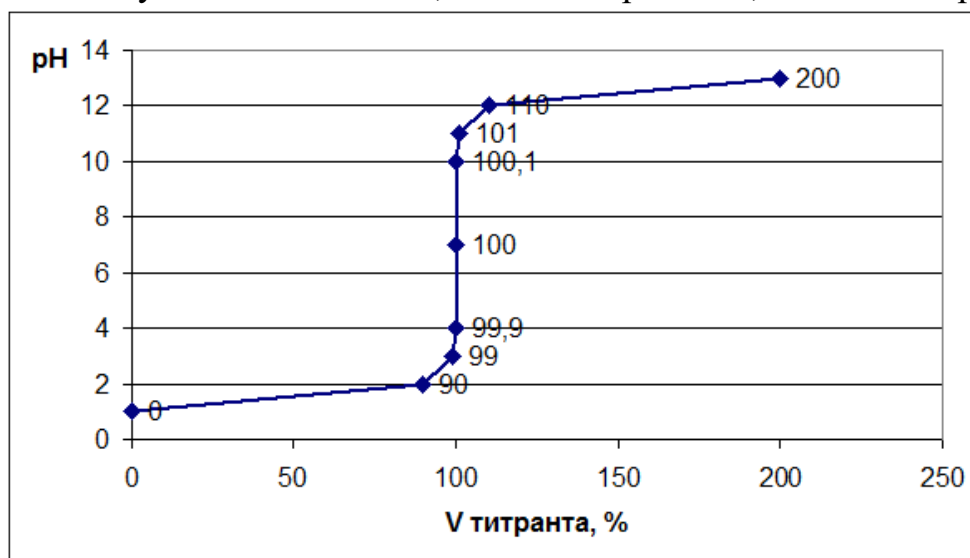


Рисунок 8.1 – Титрование сильной кислоты сильным основанием.

Следует отметить, что при титровании сильного основания сильной кислотой pH раствора в колбе будет меняться в обратном направлении, то есть от 14 до 0.

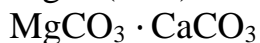
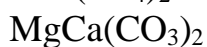
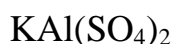
Комплексометрия основана на реакциях образования комплексов. В самом общем смысле под комплексом (комплексным соединением) в химии понимают сложную частицу, состоящую из составных частей, способных к автономному существованию. Можно отметить основные признаки, позволяющие выделить комплексные соединения в особый класс химических соединений:

- способность отдельных составных частей к самостоятельному существованию;

- сложность состава;
- частичная диссоциация на составные части в растворе по гетеролитическому механизму;
- наличие положительно заряженной центральной частицы – комплексообразователя (обычно это ион металла), связанной с лигандами;
- наличие определенной устойчивой пространственной геометрии расположения лигандов вокруг комплексообразователя. Примеры:

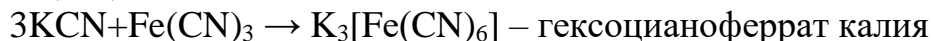
Комплекс	Составные части
$\text{Ni}(\text{NH}_3)_6^{2+}$	Ni^{2+} , NH_3
$[\text{Co}(\text{NH}_3)_6]\text{SO}_4$	$[\text{Co}(\text{NH}_3)_6]^{2+}$, SO_4^{2-} , Co^{2+} , NH_3

Основой комплексного соединения является донорно-акцепторная связь.



KCN – цианистый калий

$\text{Fe}(\text{CN})_3$ – цианид железа



Лиганды («зубчатые структуры») могут быть бидентатными, монодентатными, полидентатными. Дентатностью называется число донорных атомов лиганда, образующих координационные связи с центральным атомом.

Известно много монодентатных неорганических и органических лигандов, однако их применению в комплексометрии препятствует то, что ступенчатые константы устойчивости соответствующих комплексов мало различаются между собой. Поэтому при увеличении количества добавленного лиганда концентрация ионов металла изменяется постепенно и кривая титрования не имеет скачка.

Хелаты (хело-«клешня») – соединения, которые охватывают центральный ион. Важнейшая особенность хелатов – их повышенная устойчивость по сравнению с аналогично построенными нециклическими комплексами. Именно поэтому полидентатные лиганды и хелатные комплексы нашли широкое применение в аналитической химии.

Скорость комплексообразования имеет большое значение в аналитической химии. Например, при прямом комплексонометрическом титровании реакция определяемого иона с титрантом должна протекать практически мгновенно, иначе индикация конечной точки титрования существенно затрудняется.

Устойчивость комплекса определяется как фундаментальными факторами (природой комплексообразователя и лигандов), так и внешними условиями (температурой, природой растворителя, ионной силой, составом раствора).

Трилон Б в комплексометрии используют для определения металлов в водных растворах. Прямым титрованием можно обнаружить:

Ba,Ca,K,In,Mg,St,Zn,Cd. Методом обратного титрования:
Al,Bi,Co,Cr,Fe,Mn,Pt, Sc.

Трилон Б используется для аналитических определений жесткости воды.



Комплексометрия, как метод анализа, используется в абсолютном большинстве предприятий, где нужно анализировать состав шлака, сплавов, различных добавок.

Металлохромные индикаторы представляют собой органические красители, способные изменять свою окраску при образовании комплексов с металлами. Они имеют ценное преимущество: интенсивность окраски их комплексов с металлами в 10–100 раз больше (молярный коэффициент экстинкции $10^4 - 10^5$).

Поэтому отчетливое изменение окраски можно наблюдать при концентрации металлохромного индикатора порядка $10^{-6} - 10^{-5}\text{M}$. При этом количество металла, связанного с индикатором, настолько мало (около 0,1% всего присутствующего количества металла), что при расчете результатов определения им можно пренебречь.

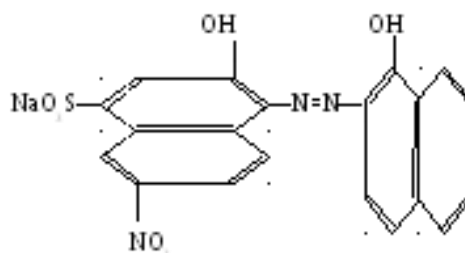
Свободный индикатор также почти всегда окрашен (поскольку речь идет о красителе), так что конец титрования устанавливается не по исчезновению или появлению, но по изменению окраски. Только фталеины являются одноцветными индикаторами, но и у них окраска комплекса с металлом обусловлена структурными особенностями молекулы лиганда, причем эта окраска более интенсивна по сравнению с окраской металлокомплексов индикаторов.

Строение металлохромных индикаторов (общие сведения)

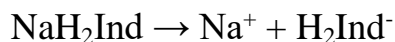
Металлохромные индикаторы, так же как и титранты, применяемые в комплексонометрии, должны обладать способностью образовывать внутрикомплексные соединения, поскольку только такие комплексы имеют удовлетворительную стабильность.

Следовательно, молекула красителя должна содержать по крайней мере два атома (O или N), которые в качестве лигандов могут координироваться с ионом металла и участвовать в образовании пяти- или шестичленных хелатных циклов. Если хотя бы один атом-лиганд, связанный с металлом, в то же время входит в состав ауксохромной или хромофорной группы молекулы красителя, то при комплексообразовании происходит изменение окраски. Конечно, присоединение иона металла вообще значительно меньше изменяет спектр поглощения красителя, чем присоединение протона, однако в большинстве случаев при образовании комплекса с металлом молекула красителя теряет один протон, и при этом изменение окраски часто бывает столь же резким, как и у кислотно-основных индикаторов.

Эриохром черный Т – натриевая соль сложной сульфокислоты (1-окси-2-нафтилазо-6-нитро-2-нафтол-4-сульфокислота):



В водном растворе этот индикатор диссоциирует полностью на катион натрия и анион индикатора:



В свою очередь, индикаторный анион в зависимости от среды в большей или меньшей степени диссоциирует по уравнениям:

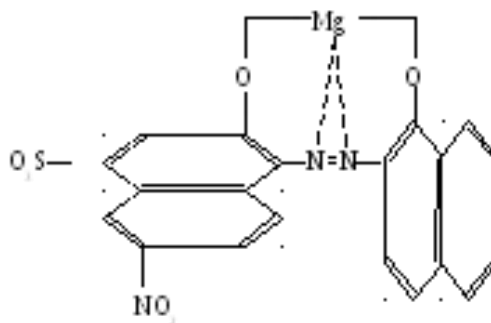
$$\text{pH}=6,3 \quad \text{pH}=11,6$$



Красный синий оранжевый

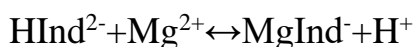
При $\text{pH} < 6$ равновесие сдвигается в сторону образования аниона H_2Ind^- , имеющего красную окраску. В интервале pH от 7 до 11 эриохром черный Т находится в растворе главным образом в виде иона HInd^{2-} , окрашенного в синий цвет. При $\text{pH} > 11,6$ индикатор почти полностью диссоциирован, его анион Ind^{3-} окрашен в оранжевый цвет.

Эриохром черный Т является тетрадентатным лигандом и образует с катионами-комплексообразователями окрашенные внутрикомплексные соединения, хорошо растворимые в воде. Так с двухвалентным металлом, например с магнием, образуется комплекс вино-красного цвета следующего состава:



Как видно из схемы, ион металла образует две ковалентные связи с кислородом (из группы $-\text{OH}$) и две донорно-акцепторные связи с атомами азота.

Применение металлоиндикаторов основано на том, что в интервале pH от 7 до 11, когда сам индикатор имеет синий цвет (HInd^{2-}), целый ряд катионов металлов (Ca^{2+} , Cu^{2+} , Ba^{2+} , Zn^{2+} , Fe^{3+} , Al^{3+} , Mg^{2+} , Pb^{2+} , Co^{2+} и др.) дают вино-красное окрашивание.



Синий вино-красный

Образующийся комплекс эриохрома черного Т с катионом металла менее прочен, чем комплекс того же металла с трилоном, поэтому трилон Б

может вытеснить индикатор из его соединения с катионом металла по следующему уравнению:



Вино-красный синий

При этом окраска раствора должна переходить из вино-красной в синюю.

При титровании раствором трилона Б, наступит момент, соответствующий одновременному присутствию в растворе вино-красного комплекса MgInd^- и свободного индикатора в виде иона HInd^{2-} синего цвета. В этом случае, окраска раствора будет фиолетовой. При дальнейшем титровании до появления синей окраски произойдет полное вытеснение иона металла из комплексного иона MeInd^- , и израсходованное количество трилона Б будет эквивалентно количеству иона металла в исследуемом растворе, поскольку синяя окраска раствора обусловлена уже ионами индикатора HInd^{2-} , не связанными с ионами металла.

Лекция 9: Метод окислительно-восстановительного титрования

1. Общая характеристика и классификация методов окислительно-восстановительного титрования.
2. Перманганатометрия, сущность метода.
3. Иодометрия, сущность метода.

Общая характеристика методов

Методы окислительно-восстановительного титрования основаны на использовании окислительно-восстановительных реакций (ОВР). Аналитические возможности методов позволяют проводить определение окислителей, восстановителей и веществ, которые сами не проявляют окислительно-восстановительных свойств, но реагируют с окислителями и восстановителями с образованием осадков или комплексных соединений.

Рабочими растворами служат растворы окислителей (окислительное титрование) и восстановителей (восстановительное титрование). Поскольку рабочие растворы восстановителей неустойчивы из-за окисления на воздухе, то восстановительное титрование используют реже. В большинстве случаев готовят рабочие растворы с концентрацией 0,05 моль экв/л. Почти все они являются вторичными стандартами.

Аналитические характеристики методов близки к характеристикам кислотно-основного титрования, но на анализ часто затрачивается больше времени из-за меньших скоростей окислительно-восстановительных реакций.

Классификация методов основана на применяемых рабочих растворах. Например, перманганатометрия (KMnO_4), иодометрия (I_2), дихроматометрия ($\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$), броматометрия (KBrO_3) и т. д.

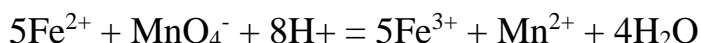
Требования к окислительно-восстановительным реакциям (ОВР) в титриметрии.

Известно более 100 тыс. ОВР. по далеко не все из них подходят для титрования из-за своих особенностей:

а) ОВР это наиболее сложный по механизму тип химических реакций;
б) они не всегда протекают в точном соответствии с суммарным уравнением реакции; в) часто образуются нестойкие промежуточные соединения.

Поэтому ОВР, которая используется для титрования, должна отвечать всем требованиям, обязательным для реакций в титриметрии, а именно:

1) она должна протекать в соответствии со стехиометрическим уравнением реакции. Многие ОВР идут нестехиометрично. Например, реакция



протекает в соответствии с уравнением только в присутствии H_2SO_4 . Если для создания необходимой среды использовать другие кислоты (HCl , HNO_3), то будут протекать побочные реакции;

2) ОВР должна протекать до конца. Если проводить титрование с погрешностью $< 0.1 \%$, то должно выполняться условие: $\lg K > 3(n_1 + n_2)$, где n_1 и n_2 - число электронов, участвующих в полуреакциях; K константа равновесия ОВР. Константа равновесия ОВР связана со стандартной ЭДС элемента E^0 , равной разности стандартных потенциалов окислителя и восстановителя следующим уравнением:

$$RT \cdot \ln K = E^0 n F,$$

где n – число электронов передаваемых от восстановителя к окислителю
 F – постоянная Фарадея, равная 96500 Кл/моль.

Большое числовое значение константы равновесия показывает, что равновесие реакции, протекающей при титровании, практически целиком сдвинуто вправо;

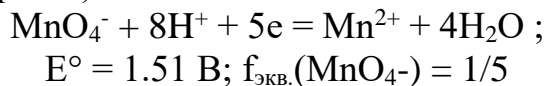
3) она должна идти быстро. Многие ОВР идут медленно, поэтому их нельзя использовать для титрования. Иногда для увеличения скорости нагревают раствор или вводят катализатор. Способы титрования. Если реакция соответствует всем требованиям и есть возможность зафиксировать к.т.т., то используют прямое титрование. Если реакция идет нестехиометрично, медленно, то применяют обратное титрование и титрование заместителя.

Перманганатометрия

Основой метода являются реакции окисления восстановителей раствором KMnO_4

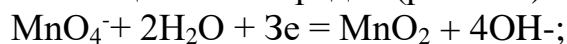
Основные химические полуреакции:

а) в кислой среде ($\text{pH} < 4$):



Реакция идет быстро и стехиометрично, поэтому используется наиболее часто;

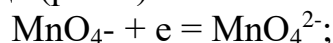
б) в нейтральной и слабощелочной средах (pH 5 - 8):



$$E^\circ = 0,60 \text{ В}; f_{\text{экв.}}(\text{MnO}_4^-) = 1/3$$

Реакцию используют редко, так как бурый осадок MnO_2 мешает фиксации к. т. т.;

в) в сильнощелочной среде (pH > 9):



$$E^\circ = 0,558 \text{ В}; f_{\text{экв.}}(\text{MnO}_4^-) = 1$$

Реакцию используют только для анализа органических веществ.

Рабочие растворы метода: а) KMnO_4 – основной рабочий раствор; б) $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4$ и оксалаты - для обратного титрования; в) растворы других восстановителей (Fe^{2+} и т. п.) - для обратного титрования.

Вспомогательные растворы метода: H_2SO_4 - для создания сильноокислой среды;

растворы восстановителей (Sn^{2+} и т.п.) - для титрования заместителя.

Фиксирование к.т.т.:

а) безиндикаторное титрование – для бесцветных растворов; б) с применением окислительно-восстановительного индикатора ферроина – для окрашенных растворов.

Условия проведения анализа:

а) чаще всего титрование ведут в сильноокислой среде, которую создают, добавляя большой избыток H_2SO_4 ;

б) нельзя использовать для подкисления растворы HCl и HNO_3 , так как в их присутствии протекают побочные реакции; в) если необходимо провести анализ в присутствии хлоридов, то применяют защитную смесь Циммермана-Рейнгардта (смесь H_2SO_4 , H_3PO_4 и MnSO_4), которая предотвращает окисление хлоридов.

Достоинства метода. Большинство ОВР с участием KMnO_4 идет стехиометрично и быстро. KMnO_4 доступный реактив, им можно титровать в любой среде и без индикатора. Метод позволяет проводить определение многих веществ, в том числе тех, которые не реагируют с более слабыми окислителями.

Недостатки метода. Раствор KMnO_4 всегда является вторичным стандартом; для титрования необходимо создавать строго определенные условия (pH, температура). Нельзя проводить анализ в присутствии хлоридов без применения защитной смеси.

Приготовление и стандартизация рабочего раствора KMnO_4 .

Кристаллический KMnO_4 всегда содержит MnO_2 и другие продукты разложения, поэтому стандартный раствор нельзя приготовить по точной навеске. При приготовлении и хранении раствора надо учитывать особые химические свойства KMnO_4 , а именно: KMnO_4 – сильный окислитель, он окисляет:

а) примеси из воды, воздуха (пыль, следы органических соединений), поэтому после растворения KMnO_4 в воде дают раствору постоять 7-10 Дней. Для ускорения процессов окисления примесей раствор нагревают;

б) резину, корковые пробки, бумажные фильтры, поэтому используют только стеклянные пробки и стеклянные фильтры,

в) воду (особенно на свету) в соответствии с уравнением реакции:

$4\text{MnO}_4^- + 2\text{H}_2\text{O} = 4\text{MnO}_2 + 3\text{O}_2 + 4\text{OH}^-$, поэтому осадок MnO_2 удаляют фильтрованием, раствор хранят в темной склянке.

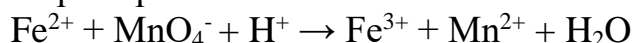
Концентрация раствора KMnO_4 со временем может меняться, поэтому ее надо проверять каждые 2 недели. Обычно готовят растворы KMnO_4 с концентрацией 0,02-0,1 н., чаще всего 0,05 н.

В качестве установочных веществ при стандартизации раствора KMnO_4 используют различные восстановители: $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, оксалаты, металлическое железо, KI, соль Мора и т. д.

Аналитические возможности метода перманганатометрии

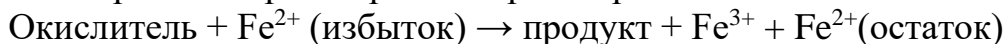
Перманганатометрически можно проводить определение многих веществ, которые подразделяют на 4 группы:

1) восстановители (Fe^{2+} , $\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$, SO_3^{2-} , H_2O_2 , HCOOH , HCOH и др.). Прямое титрование раствором KMnO_4 в кислой среде применяют, если реакция идет быстро, например:

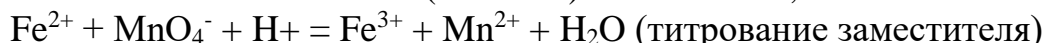


Обратное титрование избытка KMnO_4 раствором $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4$ применяют, если реакция идет медленно, чаще - для органических веществ.

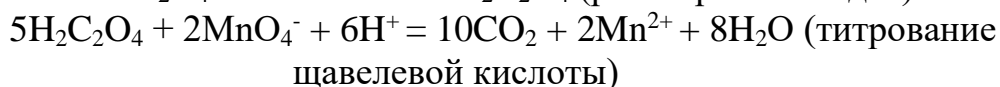
2) окислители ($\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$ и др.). Обратное титрование избытка восстановителя - рабочего раствора Fe^{2+} - раствором KMnO_4 по схеме:



Титрование заместителя (рабочий раствор KMnO_4 , вспомогательный раствор - раствор подходящего восстановителя, например Sn^{2+} :

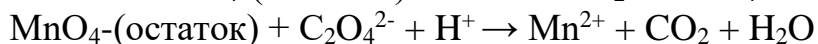
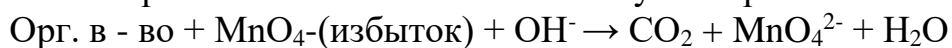


3) вещества, не обладающие окислительно-восстановительными свойствами, но реагирующие с $\text{C}_2\text{O}_4^{2-}$ (Ca^{2+} , Mg^{2+} , Ba^{2+} , Zn^{2+} , Co^{2+} и др.). Ионы металлов осаждают в виде оксалатов, затем титруют раствором KMnO_4 связанные с металлом оксалат-ионы (титрование заместителя) либо остаток оксалата после реакции с металлом (обратное титрование).
например:



4) органические вещества, которые титруются в щелочной среде (винная кислота, формальдегид и др.). В щелочной среде органические вещества окисляются перманганатом до карбонатов (полное окисление) или до других

продуктов (неполное окисление). Эти реакции идут очень медленно, поэтому прямое титрование провести невозможно и используют обратное:



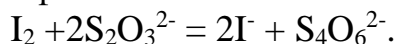
$$E(\text{Ag}^+/\text{Ag}) = E^\circ(\text{Ag}^+/\text{Ag}) + 0,059 \lg[\text{Ag}^+];$$

Иодометрия

Метод основан на использовании полуреакции:



В нем используют окислительные свойства I_2 и восстановительные свойства I^- . Основной реакцией метода, кроме того, является реакция взаимодействия иода с тиосульфатом:



Рабочие растворы метода: I_2 и $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$.

Вспомогательные растворы метода:

KI – для определения окислителей способом замещения; смесь KI и KIO_3 – для определения кислот способом замещения; H_2SO_4 – для подкисления.

Фиксирование конечной точки титрования:

безиндикаторное титрование – применяется редко; с применением специфического индикатора крахмала, который образует с I_2 окрашенное в синий цвет соединение.

Достоинства метода. Метод обладает высокой точностью, обусловленной высокой чувствительностью индикатора. Основные реакции метода идут без участия ионов H^+ , поэтому потенциал пары I_2/I^- не зависит от pH, что позволяет проводить титрование в широком интервале значений pH (2 – 10). Можно определять многие вещества, в том числе те, которые неудобно титровать более сильными окислителями, например растворами KMnO_4 и $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$.

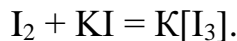
Недостатки метода. I_2 – достаточно дорогой препарат; рабочие растворы метода неустойчивы; существует много различных источников погрешностей.

Причины занижения результатов анализа в иодометрии – улетучивание I_2 ; незавершенность реакции, если реакционную смесь выдерживали недостаточно долго.

Причины завышения результатов анализа в иодометрии – частичное разложение тиосульфата в растворе; частичное разложение крахмала, преждевременное добавление индикатора.

Приготовление и стандартизация рабочих растворов I_2 и $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$

I_2 плохо растворим в воде, поэтому его растворяют в воде с добавлением KI , который увеличивает растворимость и понижает летучесть иода за счет образования трийодидного комплекса.:



Обычно готовят раствор иода с молярной концентрацией эквивалента 0,05 моль/л по точной навеске I_2 (как первичный стандарт) либо как вторичный стандарт (устанавливают точную концентрацию по стандартному раствору

Na₂S₂O₃). Концентрацию приготовленного раствора I₂ надо регулярно проверять, т. к. она быстро меняется.

Причины неустойчивости рабочего раствора I₂: летучесть I₂, что приводит к уменьшению концентрации; взаимодействие I₂ с органическими примесями, что также приводит к уменьшению концентрации; окисление I⁻ кислородом воздуха (особенно на свету):



Этот процесс приводит к увеличению концентрации иода в растворе, поэтому рабочий раствор хранят в темной, закрытой посуде.

Раствор Na₂S₂O₃ всегда готовят как вторичный стандарт. Точную концентрацию устанавливают по стандартным растворам KMnO₄, K₂Cr₂O₇, I₂ и т. д. через 1 - 2 дня после приготовления. Затем контролируют концентрацию еженедельно.

Причины неустойчивости рабочего раствора Na₂S₂O₃: взаимодействие с компонентами воздуха (CO₂, O₂); разложение в кислой среде (при pH < 4) и на свету; разложение тиобактериями.

Особенности использования крахмала в иодометрии

Крахмал образует с I₂ адсорбционный комплекс синего цвета. Это качественная реакция на иод. Однако в присутствии больших количеств иода крахмал разрушается из-за окисления. Поэтому крахмал добавляют в титруемый раствор, когда содержание иода в нем невелико: если титруют выделившийся иод раствором тиосульфата (т.е. до исчезновения синей окраски), то прибавляют крахмал вблизи т. э.; если титруют раствор восстановителя рабочим раствором иода (т.е. до появления окраски), то прибавляют крахмал, как все индикаторы, до начала титрования.

Титрование проводят при пониженной или при комнатной температуре, так как при нагревании улетучивается иод, уменьшается чувствительность индикаторной реакции. Титрование проводят в нейтральной или слабокислой среде, так как в сильноокислой среде разлагается тиосульфат, окисляются кислородом воздуха иодид-ионы, а в сильнощелочной - диспропорционирует иод.

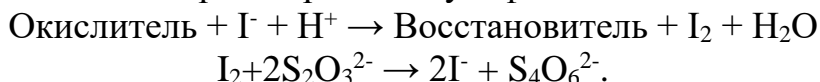
К титрованию выделившегося иода приступают через 5 мин (из-за низкой скорости реакции).

Реакционную смесь ставят в темноту, так как на свету I⁻ окисляется кислородом воздуха до I₂. В результате после титрования может опять появиться синяя окраска иод-крахмального комплекса. (склянки и колбы закрывают (из-за летучести иода).

Иодометрия – весьма универсальный и очень точный метод, позволяющий проводить определение многих веществ:

1. Окислителей (Cr₂O₇²⁻, Cu²⁺, H₂O₂ и др.). В иодометрии применяют растворы восстановителей Na₂S₂O₃ и KI, но прямое титрование ими окислителей невозможно. Реакции между окислителями и Na₂S₂O₃ идут нестехиометрично, а между окислителями и KI медленно.

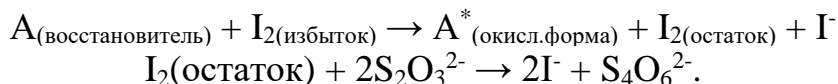
Поэтому для определения окислителей используют титрование заместителя: окислитель замещают эквивалентным количеством иода, затем титруют выделившийся иод раствором тиосульфата:



Рабочий раствор – $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$; вспомогательные растворы – KI и H_2SO_4 : индикатор крахмал добавляют вблизи т. эк.

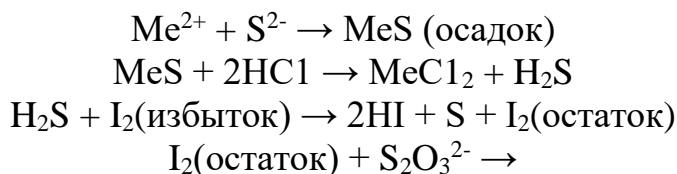
2. Восстановителей ($\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$, SO_3^{2-} , NO_2^- , HCOH и др.). Прямое титрование раствором I_2 в нейтральной или слабокислой среде используют для достаточно сильных восстановителей. Крахмал добавляют до начала титрования. Титруют до появления окраски.

Обратное титрование избытка I_2 раствором $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ используют для восстановителей, значение E° которых близко к $E^\circ (\text{I}_2/\text{I}^-)$, поскольку они труднее окисляются, реакция идет недостаточно полно при прямом титровании:

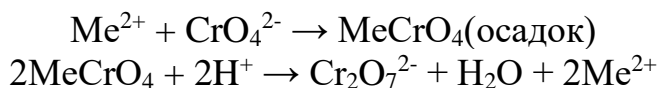


3. Веществ, не обладающих окислительно-восстановительными свойствами, но реагирующих с окислителями или восстановителями (Ba^{2+} , Zn^{2+} , Pb^{2+} , Ag^+ и др.). Иодометрически можно определять ионы металлов, которые осаждаются в виде сульфидов или хроматов. Схемы анализа:

а) Осаждают ион металла в виде сульфида, растворяют осадок в HCl в присутствии избытка I_2 и титруют остаток I_2 после реакции раствором $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$:

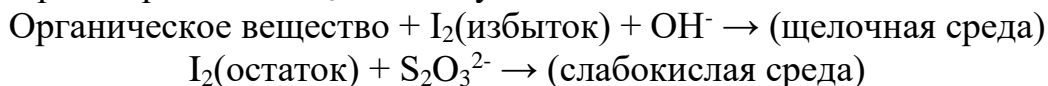


б) Осаждают ион металла в виде хромата, растворяют осадок в кислоте. Затем продукт реакции – $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$ определяют иодометрически как любой другой окислитель:



4. Органических веществ (нафтол, аскорбиновая кислота, муравьиная кислота и др.). Используют вес способы титрования: Прямое титрование раствором I_2 .

Обратное титрование остатка I_2 после реакции с органическим веществом раствором $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ используют чаще всего:



Особенность этого титрования заключается в следующем. В кислых растворах I_2 не реагирует с органическими веществами или реагирует очень медленно. Поэтому сначала проводят реакцию в щелочной среде, затем раствор подкисляют и титруют.

Титрование заместителя используют, если органическое вещество обладает свойствами окислителя.

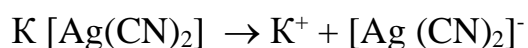
1.Равновесия в растворах комплексных соединений.

2.Константы устойчивости и нестойкости комплексов. Условные константы устойчивости комплексов.

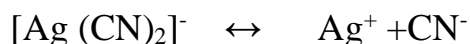
3.Влияние различных факторов на процессы комплексообразования в растворах.

Диссоциация комплексных ионов

В растворах комплексных соединений существует система динамических равновесий, зависящая от характера растворенного вещества и природы растворителя. Так, комплексы-электролиты в водном растворе подвергаются диссоциации на комплексный ион и ионы внешней сферы. Этот процесс протекает по типу диссоциации сильных электролитов:



Образовавшиеся комплексные ионы подвергаются: вторичной электролитической ионизации, которая протекает по типу слабых электролитов, т. е. в незначительной степени:



Применив закон действия масс к образовавшейся равновесной системе, получим:

$$\frac{[\text{Ag}^+] \cdot [\text{CN}^-]^2}{[\text{Ag}(\text{CN})_2]^-} = K_{[\text{Ag}(\text{CN})_2]^-},$$

Константа ионизации комплексного иона характеризует его устойчивость и одновременно способность ионизировать на простые составляющие его ионы, вследствие этого она и получила название константы нестойкости.

С учетом активности ионов уравнение констант нестойкости принимает следующий вид:

$$\frac{a_{\text{Ag}^+} \cdot a_{\text{CN}^-}^2}{a_{[\text{Ag}(\text{CN})_2]^-}} = K_a[\text{Ag}(\text{CN})_2]^-$$

Полученная константа называется термодинамической, константой нестойкости.

Если ионизация комплексных ионов происходит по ступеням, то константы равновесия этих промежуточных реакций называются промежуточными или ступенчатыми константами нестойкости. Например,

для комплексов кадмия с цианид-ионами известны следующие промежуточные константы нестойкости, которые нумеруются в порядке возрастания числа лигандов, связанных с центральным атомом комплекса, ионизирующего на одну ступень:

$$[CdCN]^+ \rightleftharpoons Cd^{2+} + CN^-, \quad K_1 = \frac{[Cd^{2+}] \cdot [CN^-]}{[Cd(CN)]^+} = 6,6 \cdot 10^{-6}$$

$$[Cd(CN)_2] \rightleftharpoons [CdCN]^+ + CN^-, \quad K_2 = \frac{[CdCN]^+ \cdot [CN^-]}{[Cd(CN)_2]} = 3,8 \cdot 10^{-5}$$

$$[Cd(CN)_3]^- \rightleftharpoons [Cd(CN)_2]^+ + CN^-, \quad K_3 = \frac{[Cd(CN)_2]^+ \cdot [CN^-]}{[Cd(CN)_3]^-} = 4,8 \cdot 10^{-5}$$

$$[Cd(CN)_4]^{2-} \rightleftharpoons [Cd(CN)_3]^+ + CN^-, \quad K_4 = \frac{[Cd(CN)_3]^+ \cdot [CN^-]}{[Cd(CN)_4]^{2-}} = 6,4 \cdot 10^{-4}$$

Однако практически пользуются общей суммарной константой нестойкости, равной произведению промежуточных констант нестойкости:

$$K_{\text{общ}} = K_1 \cdot K_2 \cdot K_3 \cdot \dots \cdot K_n$$

Для комплексов кадмия с цианид-ионами:

$$K_{\text{общ}} = K_1 \cdot K_2 \cdot K_3 \cdot K_4 = 7,76 \cdot 10^{-18}$$

В справочниках по химии обычно приводятся не сами константы нестойкости, а их показатели, т. е. логарифмы констант, взятые с обратными знаками.

Чтобы найти величину константы нестойкости, необходимо найти число по данному отрицательному логарифму. Например, pK 1, 2, 3, 4-го комплексов $[Cd(CN)_4]^{2-}$ равен 17,11. Следовательно, чтобы найти число по данному отрицательному логарифму, необходимо последний преобразовать. Прделав это, получим: $-\lg 17,11 = 18,89$. По найденному логарифму находим число. Если \lg числа равен 18,89, то число равно $7,76 \cdot 10^{-18}$, которое и является общей константой нестойкости. Рассмотрим еще несколько примеров.

Пример 1.

pK 1, 2, 3, 4, 5, 6-го комплексов $[Co(NH_3)_6]^{3+}$ равен 35,21. Найти константу нестойкости.

Решение.

1. pK – отрицательный десятичный логарифм константы нестойкости. Следовательно, $pK = -\lg K_{\text{нест.}}$. Отсюда $\lg K_{\text{нест.}} = -pK$. В данном примере \lg

$K_{\text{нест}} = -35,21$. Преобразуем отрицательный логарифм и получаем: $\lg K_{\text{нест}} = 36,79$; откуда $K_{\text{нест}} = 6,16 \cdot 10^{-36}$

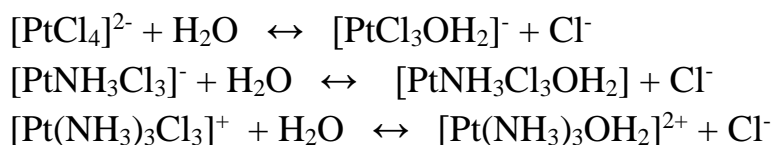
Так как величина константы нестойкости очень мала, то комплекс $[\text{Co}(\text{NH}_3)_6]^{3+}$ является весьма устойчивым.

Величина, обратная константе нестойкости, называется общей или суммарной константой устойчивости. Следовательно,

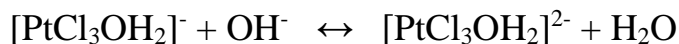
$$K_{\text{уст}} = \frac{1}{K_{\text{нест}}}$$

Последняя также характеризует устойчивость комплексных ионов.

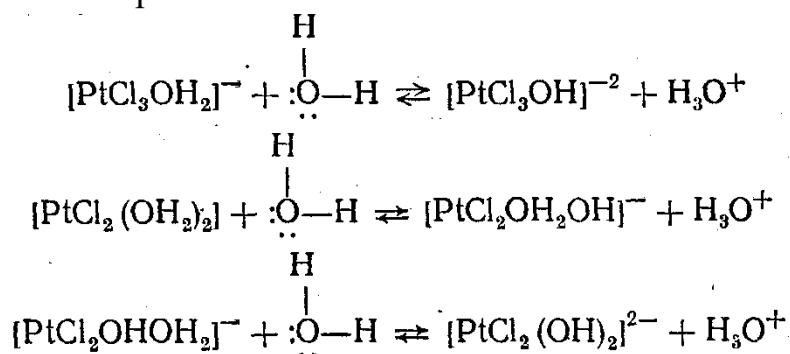
Кроме равновесий процессов диссоциации, для комплексных ионов характерно наличие в растворе сольватационных равновесий, вызываемых обменными реакциями комплексных ионов с молекулами растворителя. Так, по данным А. А. Гринберга, комплексные ионы платины $[\text{PtCl}_4]^{2-}$, $[\text{PtNH}_3\text{Cl}_3]^-$, $[\text{Pt}(\text{NH}_3)_3\text{Cl}_3]^+$ и др., вступая в реакцию обмена с водой, образуют аквакомплексы:



Образовавшиеся аквакомплексы представляют собой слабые кислоты, способные взаимодействовать с гидроксидами с образованием гидроксокомплексов:



Кроме этого, аквакомплексы способны вступать во взаимодействие с водой с образованием гидроксокомплексных ионов и ионов гидроксония, что приводит к установлению равновесия кислотно-основного типа:



Подобно ступенчатой ионизации электролитов, первые ступени сольватационного равновесия и отвечающего ему кислотно-основного равновесия выражены более резко, чем последующие. В противоположность ионным и кислотно-основным равновесиям, устанавливающимся практически моментально, сольватационное равновесие устанавливается более медленно. Но поскольку сольватационные процессы протекают в ограниченных

размерах и еще далеко не изучены, то ими обычно пренебрегают и рассматривают лишь равновесия, обусловленные процессами ионизации комплексов, и в первую очередь процессами вторичной электролитической ионизации, характеризующейся константой нестойкости комплексов

Маскировка и разрушение комплексных ионов

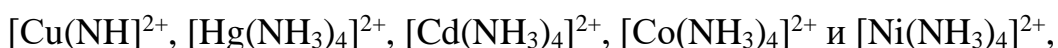
В практике качественного анализа комплексные соединения используются в качестве реагентов для открытия целого ряда катионов и анионов.

Для открытия ионов Fe^{2+} пользуются гексациано-(III) ферратом калия $\text{K}_3[\text{Fe}(\text{CN})_6]$, ионов Fe^{3+} - гексациано-(II) ферратом калия $\text{K}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6]$, ионов Co^{2+} - тетрародано-(II) меркуратом аммония $(\text{NH}_4)_2 [\text{Hg} (\text{SCN})_4]$ и т. д.

Еще более широко используется сам процесс комплексообразования, протекающий с использованием как неорганических, так и органических реагентов, образующих с катионами комплексные и внутрикомплексные соединения.

Почти все специфические и узкоизбирательные реакции ионов, а также капельные и микрокристаллоскопические реакции основаны на образовании или окрашенных, или малорастворимых комплексов.

Процесс комплексообразования используется также для разделения аналитических групп и подгрупп катионов и отделения одних ионов от других. Так, в кислотно-щелочной системе анализа катионов шестая группа отделяется от пятой группы действием избытка гидроксида аммония NH_4OH . При этом образуются растворимые комплексные аммиакаты легко отделяемые от осадка гидроксидов катионов пятой группы:



В практике качественного анализа известно много примеров, когда одни ионы мешают открытию других. Например, ионы Cu^{2+} мешают открытию ионов Cd^{2+} действием сероводорода H_2S ; ионы Fe^{3+} мешают открытию Co^{2+} действием роданида аммония.

Во всех этих случаях мешающие ионы или удаляются, или же маскируются. Удаление ионов из исследуемого раствора довольно сложно и требует много времени, так как необходимо их сначала осадить, а затем полученный осадок отфильтровать. Гораздо проще и быстрее проводится маскирование ионов. Сущность маскирования сводится к связыванию их в тот или иной прочный комплекс, в результате чего обычные свойства мешающих ионов перестают проявляться. Например, если к смеси катионов Cu^{2+} и Cd^{2+}

прилить избыток KCN, то образуются растворимые бесцветные комплексные цианиды $[\text{Cu}(\text{CN})_4]^{3-}$ и $[\text{Cd}(\text{CN})_4]^{2-}$.

Аналогичным способом маскируют ионы Fe^{3+} , мешающие открытию катионов Co^{2+} и Ni^{2+} в присутствии NH_4OH . Для маскирования ионов Fe^{3+} к исследуемому раствору приливают или раствор фторида аммония, образующего устойчивый фторидный комплекс $[\text{FeF}_6]^{3-}$ с $K_{\text{нест}} = 7,94 \cdot 10^{-17}$, или же раствор оксалата натрия $\text{Na}_2\text{C}_2\text{O}_4$, который образует с ионами Fe^{3+} комплекс $[\text{Fe}(\text{C}_2\text{O}_4)_3]^{3-}$ с $K_{\text{нест}} = 6,31 \cdot 10^{-21}$.

Еще более устойчивый комплекс образуется при приливании избытка ЭДТА (этилендиаминтетрауксусной кислоты), или комплексона – 3 с $K_{\text{нест}} = 7,94 \cdot 10^{-26}$. Ионы Fe^{3+} в присутствии избытка ЭДТА не образуют с роданид-ионами окрашенного комплекса $[\text{Fe}(\text{SCN})_3]$, а также не образуют осадка с гидроксидами NaOH и KOH . Таким образом, ионы Fe^{3+} перестают мешать открытию Co^{2+} , Al^{3+} и Ni^{2+} характерными для них реакциями.

Ионы Ag^+ легко маскируются избытком NH_4OH , который с Ag^+ образует комплекс $[\text{Ag}(\text{NH}_3)_2]^+$ с $K_{\text{нест}} = 5,8 \cdot 10^{-8}$. В полученном растворе серебро не открывается ни хроматом калия, ни хлоридом калия, но легко открывается действием бромида калия, иодидом калия и сероводородом.

При помощи ЭДТА можно произвести маскировку ионов Pb^{2+} и в присутствии их открыть ион Ba^{2+} действием хромата калия или дихромата калия, так как $K_{\text{нест}} \text{ Pb ЭДТА} = 9,12 \cdot 10^{-19}$, в то время как, $K_{\text{нест}} \text{ Ba ЭДТА} = 1,6 \cdot 10^{-8}$.

Одним из наиболее универсальных маскирующих агентов является трифосфат натрия $\text{Na}_5\text{P}_3\text{O}_{10} \cdot 6\text{H}_2\text{O}$. Он образует растворимые комплексы со многими катионами, в том числе с Li^+ , Be^{2+} , Mg^{2+} , Ca^{2+} , Sr^{2+} , Ba^{2+} , Zn^{2+} , Cd^{2+} , Fe^{3+} , Fe^{2+} , Co^{2+} , Ni^{2+} , Mn^{2+} , Cu^{2+} , Pb^{2+} , Al^{3+} , Ag^+ , Hg^{2+} , Bi^{3+} , Sn^{4+} , Sn^{2+} и др. Все эти катионы в присутствии трифосфата натрия не осаждаются гидроксидами NaOH , KOH , аммиаком, фосфатами, карбонатами и боратами. Однако трифосфат натрия не может замаскировать осаждение сульфидов Ag^+ , Bi^{3+} , Cd^{2+} , Cu^{2+} , Mg^{2+} , Pb^{2+} , так как эти катионы образуют с серой более прочные связи, чем с кислородом.

В реакциях маскирования большое значение имеют относительная концентрация и комплексообразующие свойства как самого маскируемого иона, так и маскирующего реагента. Устойчивость комплекса, содержащего замаскированный ион, определяется отношением величины его константы нестойкости к произведению растворимости соединений, которые могут образоваться при взаимодействии комплекса с используемыми реагентами. Чем меньше растворим осадок, чем меньше величина его произведения

растворимости, тем труднее найти маскирующий реагент, способный предотвратить образование осадка.

Например, используя аммиак, можно замаскировать ион Ag^+ в реакциях с хроматами K_2CrO_4 , $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ и с хлоридом калия KCl ; используя цианид-ионы, можно замаскировать серебро в реакциях с бромидом калия KBr и с иодидом калия KI , но нельзя замаскировать его в реакциях с сероводородом H_2S и с сульфидом аммония $(\text{NH}_4)_2\text{S}$, так как $\text{PP}_{\text{Ag}_2\text{S}} = 6,3 \cdot 10^{-50}$, а $K_{\text{нест}} [\text{Ag}(\text{CN})_2]^- = 1,0 \cdot 10^{-21}$.

Все рассмотренные примеры относились к маскированию катионов, но этот же метод можно использовать и для маскирования анионов. Так, цианид-ион маскируется при введении в раствор ионов Hg^{2+} , с которыми он образует недиссоциирующее соединение - цианид ртути $\text{Hg}(\text{CN})_2$ и комплекс $[\text{Hg}(\text{CN})_4]^{2-}$ с $K_{\text{нест}} = 3,09 \cdot 10^{-42}$.

Сульфит-ион SO_3^{2-} не обнаруживает многих своих свойств в присутствии формальдегида, образуя с ним продукт присоединения.

Лекция 10: Комплексометрическое титрование

1. Основные характеристики комплексных соединений. Полидентатные лиганды, хелатные комплексы, хелатный эффект.

2. Комплексометрическое титрование. Рабочие растворы метода комплексометрического титрования.

3. Применение комплексных соединений в объёмном анализе. Определение некоторых ионов в биологических системах с использованием ЭДТА.

При таких аналитических реакциях преимущественно (хотя и не всегда) применяются циклообразующие лиганды, способные к построению хелатных комплексов, особенно – внутрикомплексных соединений и комплексонов металлов. Молекулы подобных лигандов должны содержать функционально-аналитические группы (ФАГ), способные образовывать с атомами металлов-комплексообразователей относительно прочные координационные связи, чаще всего – устойчивые металлоциклы. В состав ФАГ могут входить группы OH , SH , NH , $\text{C}=\text{O}$, $\text{C}=\text{S}$, гетероатомы азота и др.

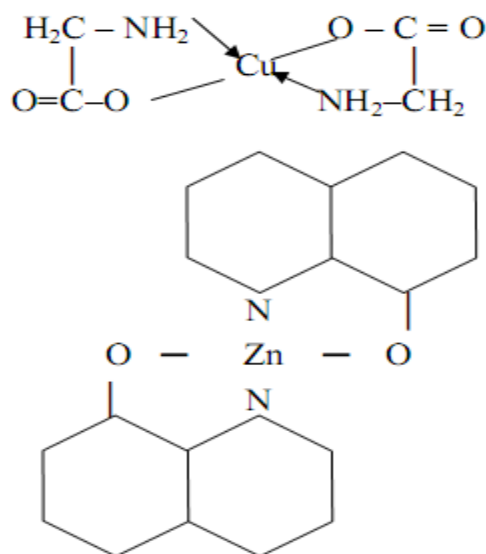
В химическом анализе используют комплексные соединения практически всех типов – катионного, анионного, комплексы-неэлектролиты, комплексы с неорганическими и органическими лигандами, мооядерные, многоядерные и т. д. Кратко охарактеризуем наиболее часто используемые в химическом анализе комплексных соединений.

Внутрикомплексные соединения

Внутрикомплексные соединения (ВКС) – координационные соединения металлов с одинаковыми или различными бидентатными (обычно-

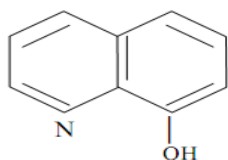
органическими) ацидолигандами, связанными с одним и тем же атомом металла комплексообразователя через одну отрицательно заряженную и одну нейтральную донорные группы с образованием одинаковых или различных внутренних металлоциклов (хелатных циклов), не содержащие внешнесферных ионов и являющиеся комплексами-неэлектролитами. Примером ВКС могут служить глицинат меди (II) и оксихинолинат цинка:

К ВКС относятся также такие практически важные соединения, как оксихинолинаты металлов состава ML_n (L – депротонированный по фенольной группе остаток 8-оксихинолина, n – степень окисления металла M), комплексы металлов с оксиоксимами, нитрозогидроксиламинами, нитрозофенолами, различными аминокислотами и др.

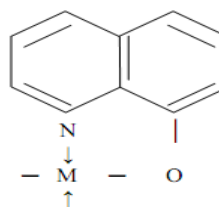


Хелатные комплексные соединения

ВКС представляют собой частный случай хелатных комплексных соединений (хелатов) металлов (ХКС), т. е. координационных соединений металлов с одинаковыми или различными отрицательно заряженными или нейтральными полидентатными лигандами (органическими или неорганическими), имеющих один или несколько одинаковых или различных хелатных циклов. Термин «хелат» предложен в 1920 году Морганом и Дрю. Хелаты, в отличие от ВКС, могут быть комплексами катионного, анионного типа или комплексами-неэлектролитами, содержать во внутренней координационной сфере или только полидентатные, или одновременно один или несколько полидентатных и монодентатные лиганды и иметь или не иметь внешнесферные ионы. Различия между ВКС и ХКС иногда (но не всегда) не делается: любые ХКС, содержащие хотя бы один хелатный цикл, нередко называется ВКС. В ХКС один и тот же полидентатный лиганд образует один или несколько хелатных циклов, причём этот лиганд может быть би-, три-, тетра-, пента-, гексадентатным. Так, в комплексах 8-оксихинолином (оксином) реализуются пятичленные металлоциклы:



8-оксихинолин



металлоцикл с депротонированным остатком 8-оксихинолином

Техника титрования некоторых видов металлов с помощью ЭДТА

Титрование двух- и трехвалентного железа с помощью ЭДТА

В колбу эрленмейера объемом 250 мл капают бюреткой 1 мл исследуемого водного раствора железа, затем приливают 49 мл соляной кислоты 0.1М и 2 мл 10% сульфосалициловой кислоты. Раствор окрашивается в сиреневый цвет. Титруют раствором 0.25М ЭДТА до полного исчезновения окраски. Количество израсходованного объема ЭДТА равняется концентрации трех валентного железа в гр/литр. Чтобы узнать концентрацию двухвалентного железа, в тот же исследуемый раствор добавляют 0.5 гр натрия персульфоната 98%. Если в растворе присутствует двухвалентное железо, раствор окрашивается в сиреневый цвет. Титрование продолжают тем же раствором ЭДТА до полного исчезновения сиреневого цвета. Если после добавления дополнительных 0.5 гр натрия персульфоната не изменяется окраска раствора, то титрование закончено. Количество израсходованного объема ЭДТА равняется концентрации общего железа в гр/литр. Чтобы узнать концентрацию двухвалентного, объем израсходованного раствора ЭДТА для титрования трехвалентного железа отнимает от общего объема израсходованного раствора ЭДТА.

$$V_{\text{общ.}} - V_{\text{Fe(III)}} = V_{\text{Fe(II)}}$$

Где: $V_{\text{общ.}}$ - общий объем раствора $V_{\text{Fe(III)}}$ - объем для титрования трех валентного железа $V_{\text{Fe(II)}}$ - объем для титрования двух валентного железа.

Способ титрование цинка с помощью ЭДТА

В колбу эрленмейера объемом 250 мл капают бюреткой 1 мл исследуемого водного раствора цинка, затем приливают 15 мл дистиллированной воды, 10 мл аммиачного буфера pH=10 и пару капель раствора индикатора (эриохром черный-Т). Полученный раствор титруют заранее приготовленным 0.01М раствором ЭДТА. По окончании титрования цвет раствора меняется с фиолетового на синий. Количество цинка вычисляют через следующее соотношение: 1мл (0.01М ЭДТА) = 0.625 мг/мл Zn^{2+}

Способ титрование никеля с помощью ЭДТА

Способ определения концентрации никеля из исследуемого водного раствора сульфата никеля в единицах унция/галлон*. В колбу эрленмейера объемом 250 мл капают бюреткой 2 мл электролита, затем приливают 100 мл дистиллированной воды, 20 мл концентрированного аммиачного раствора и пару капель раствора индикатора – мурексида. Полученный раствор титруют

заранее приготовленным 0.1М раствором ЭДТА. По окончании титрования цвет раствора меняется с оранжевого на фиолетовый.

2 Практический раздел

2.1 Перечень лабораторных работ по аналитической химии

Лабораторная работа 1

Реакции и процессы, используемые в аналитической химии

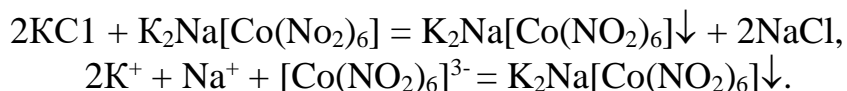
Анализ катионов первой аналитической группы (K^+ , Na^+ , NH_4^+)

Общая характеристика группы Большинство солей, образованных катионами K^+ , Na^+ , NH_4^+ , растворимы в воде. Растворимы также и гидроксиды этих катионов. Гидроксиды калия и натрия являются сильными основаниями, гидроксид аммония относят к слабым основаниям. Соли натрия и калия (сульфаты, нитраты, хлориды) гидролизу не подвергаются, соли же аммония и сильных кислот гидролизуются (в результате гидролиза растворов этих солей создается кислая среда). Водные растворы солей катионов I группы бесцветны. Группового реактива I группа катионов не имеет.

Реакции обнаружения катионов I группы

Реакции катиона калия

Натрия гексанитрокобальтат (III) - $Na_3[Co(NO_2)_6]$ дает с растворами солей калия желтый осадок $K_2Na[Co(NO_2)_6]$:

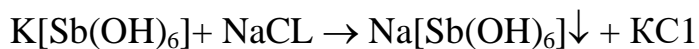


Выполнение опыта: к 1-2 каплям соли калия добавляют 2-3 капли предварительно приготовленного раствора натрия гексанитрокобальтата (III), раствор перемешивают. Реакцию нужно вести в слабо-кислой (уксусной) или нейтральной среде. Сильные кислоты разрушают реактив с выделением азотистой кислоты. Щелочная среда также недопустима, так как при действии щелочей реактив разрушается с образованием бурого осадка кобальта (III) гидроксида. Эта реакция очень чувствительна – предельное разбавление 1:13000.

Нужно иметь ввиду, что ион аммония с натрия гексанитрокобальтатом (III) также дает желтый осадок и, следовательно, в присутствии иона аммония эту реакцию использовать для открытия иона калия нельзя.

Реакции катиона натрия

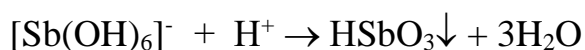
Калия гексагидроксостибиат (V) $K[Sb(OH)_6]$ с катионом натрия в нейтральных и слабощелочных растворах образует белый кристаллический осадок $Na[Sb(OH)_6]$:



С повышением температуры растворимость $Na[Sb(OH)_6]$ значительно увеличивается. В разбавленных щелочах этот осадок не растворяется, а с минеральными кислотами вступает в химическое взаимодействие реагент с образованием ортосурьмяной кислоты, которая тотчас же разлагается с выделением метасурьмяной кислоты в виде аморфного осадка:



Следовательно, в кислой среде открывать катионы натрия калия гексагидроксостибиатом (V) нельзя, так как в этой среде образуется осадок, даже и в отсутствии ионов натрия:



Образующийся при этом осадок аморфный, но по внешнему виду отличить его от кристаллического осадка довольно трудно. Таким образом, кислая среда всегда вызывает "переоткрытие" катионов натрия (калия гексагидроксостибиатом (V)), так как всякий кислый раствор, если он и не содержит эти катионы, будет давать осадок.

Катионы всех остальных аналитических групп (за исключением Ag^+ , Ni^{2+} , и Co^{2+}) в той или иной степени с калия гексагидроксостибиатом (V) также образуют осадок: или в виде соответствующей соли ортосурьмяной кислоты, или же в виде $HSbO_3$ за счет гидролиза их солей и создания тем самым кислой среды раствора.

Таким образом, *при открытии катионов натрия калия гексагидроксостибиатом (V) должны соблюдаться следующие условия:*

- а) концентрация ионов натрия должна быть достаточно велика;
- б) производить эту реакцию следует на холоду;
- в) анализируемый раствор должен быть нейтральным или слабощелочным, но ни в коем случае не кислым;
- г) в нем должны отсутствовать почти все остальные катионы (за исключением NH_4^+ , Ag^+ , Ni^{2+} , Co^{2+});
- д) следует перемешать содержимое пробирки стеклянной палочкой и слегка потереть ею о стенки пробирки (для создания центров кристаллизации).

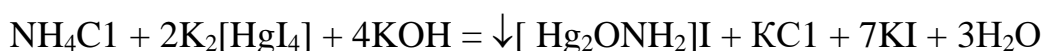
Реакции катиона NH_4^+

1. *Едкие щелочи* - NaOH или KOH выделяют из растворов солей аммония при нагревании газообразный аммиак:



Эта реакция очень специфична. Выделение аммиака узнается по запаху или посинению красной смоченной водой лакмусовой бумаги, которую следует держать над пробиркой, не касаясь ее стенок.

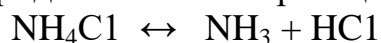
2. Реактив Несслера ($\text{K}_2[\text{HgI}_4] + \text{KOH}$) образует с ионами аммония характерный красно-бурый осадок:



Реакцию следует проводить с некоторым избытком реактива Несслера, так как при избытке солей аммония осадок растворяется. Реакция чувствительна и специфична. Однако, нужно иметь ввиду, что реактив Несслера в своем составе содержит щелочь (KOH), большинство же катионов со щелочами дают нерастворимые в воде основания и многие из них окрашены (например, железа (III) гидроксид - красно-бурого цвета).

3. Катион NH_4^+ с *натрия гексанитрокобальтатом (III)* дает желтый осадок (как и ион калия). Из этого следует, что открывая ион калия, нужно быть уверенным в отсутствии иона аммония. Если же ион аммония присутствует в задаче, то его нужно удалить. Для этого пользуются летучестью солей аммония при нагревании.

Выполнение опыта: 10-15 капель раствора соли аммония помещают в фарфоровую чашку или тигель, выпаривают досуха и сухой остаток прокалывают до прекращения выделения белого дыма (операцию повторяют 5-7 раз, добавляя порции дист. воды, до полного удаления аммиака). Если соль - хлорид аммония - то реакция идет по следующей схеме:



Анализ катионов второй аналитической группы

(Ag^+ , Pb^{2+} , Hg_2^{2+})

Материалы и оборудование: методические указания; таблица растворимости; химическая посуда: стаканы, пипетки, спиртовки, пробирки, водяные бани, электроплитки; реактивы, необходимые для проведения лабораторной работы.

Цель: Подготовить студентов к изучению основ качественного анализа, к самостоятельному выполнению систематического анализа смеси катионов второй аналитической группы, а также анализу смеси катионов I и II групп.

Задачи:

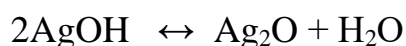
1. Приобретение умений и навыков по выполнению характерных аналитических реакций на катионы второй аналитической группы

2. Проведение систематического анализа смеси катионов второй аналитической группы.

3. Проведение систематического анализа с целью обнаружения катионов в смеси I и II аналитических групп.

Вторую аналитическую группу составляют ионы Ag^+ , Pb^{2+} , Hg_2^{2+} .

Общая характеристика группы Из солей этих катионов хорошо растворимыми в воде являются лишь нитраты. Оксиды и гидроксиды трудно растворимы. Серебра (I) гидроксид неустойчив: в момент образования большая часть молекул разлагается по схеме:



Серебра (I) гидроксид - сильное основание и поэтому растворимые его соли, образованные сильной кислотой, например, нитраты, гидролизу практически не подвергается.

Свинца (II) гидроксид - слабое основание, проявляющее амфотерные свойства. Отсюда следует, что свинца (II) нитрат гидролизу подвергается, и раствор этой соли имеет кислую реакцию.

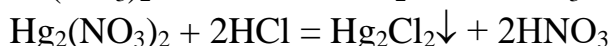
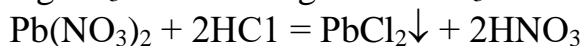
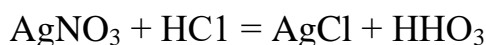
Соляная кислота с ионами серебра, свинца, ртути (I) образует трудно растворимые осадки хлоридов. Так как остальные катионы, изучаемые нами, не дают нерастворимых хлоридов, соляная кислота может быть использована в качестве группового реактива на катионы II группы.

Химический анализ катионов II группы имеет большое значение в определении качества изделий из стекла, пищевых продуктов и т.д. Поэтому при изучении индивидуальных реакций катионов и при проведении анализа смеси катионов этой группы, следует быть очень внимательными и вдумчиво относиться к условиям проведения тех или иных реакций.

Реакции катионов II аналитической группы

Действие группового реактива - HCl

Разбавленная соляная кислота дает с катионами II группы белые осадки хлоридов. Свинца (II) хлорид - осадок кристаллический, серебра хлорид, ртути (I) – аморфный:



Для выполнения опыта берут три пробирки, в одну из них вносят 2-3 капли соли серебра, а в другую такое же количество соли свинца, в третью - соли ртути (I) и прибавляют в каждую из пробирок 2-3 капли 2 н. раствора соляной кислоты. Необходимо внимательно изучить внешний вид осадков, а так же свойства этих осадков:

а) **осадок свинца (II) хлорида** растворим в горячей воде. Чтобы проверить это свойство, добавляют к осадку PbCl_2 10-15 капель

дистиллированной воды и нагревают до полного растворения. По охлаждении кристаллы свинца (II) хлорида снова выпадают.

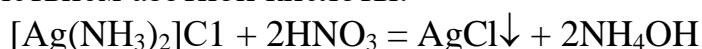
Растворимостью свинца (II) хлорида в горячей воде пользуются для отделения катиона свинца от катиона серебра (серебра хлорид не растворяется в горячей воде). Нужно иметь в виду, что свинца (II) хлорид в значительной мере растворим и в холодной воде и поэтому групповой реактив HCl не полностью осаждает ионы свинца.

б) **осадок серебра хлорида** нерастворим в разбавленных кислотах (HNO₃, H₂SO₄) но растворим в растворе NH₄OH с образованием комплексной соли:

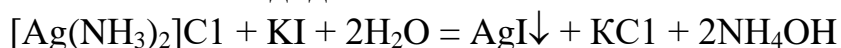


Комплексную соль серебра (аммиакат серебра) можно разрушить:

1) действием азотной кислоты:



2) действием калия иодида

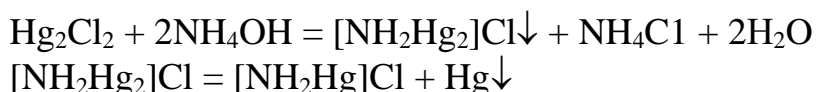


В первом случае выпадает осадок белого цвета, во втором случае осадок бледно-желтого цвета. Реакцию растворения хлорида в избытке аммония гидроксида с последующим разрушением комплексного аммиаката серебра одним из указанных способов используют в качестве реакции обнаружения иона серебра.

Выполнение опыта: к полученному осадку серебра хлорида прибавляют 2 н. раствор NH₄OH до растворения осадка, затем делят раствор на 2 порции. К одной части раствора прибавляют 5-6 н. азотную кислоту до кислой реакции, а к другой - калия иодид. Наблюдает выпадение осадков.

в) **осадок ртути (I) хлорида** Hg₂Cl₂ растворяется только в концентрированной азотной кислоте и "царской водке", окисляясь при этом в ртути (II) нитрат или, соответственно, в ртути (II) хлорид Hg(NO₃)₂ или HgCl₂.

С раствором аммиака ртути (I) хлорид взаимодействует с образованием хлорида димеркураммония, который в следствие чрезвычайной неустойчивости немедленно разлагается на трудно растворимый меркураммоний и металлическую ртуть, последняя при этом выделяется в мелко раздробленном состоянии, придавая осадку черную окраску:



Следовательно, если обработать осадок Hg₂Cl₂ (белого цвета) раствором аммиака, то, вследствие указанной реакции, осадок приобретает черную окраску. Эта реакция характерна на ионы одновалентной ртути и служит для их обнаружения.

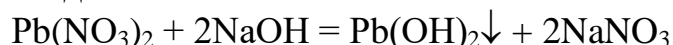
Едкие щелочи (NaOH или KOH) образуют с катионами II группы осадки. Ионы серебра образуют со щелочью бурый осадок оксида серебра, нерастворимый в избытке щелочи:



Ионы ртути (I) со щелочью образуют черный осадок оксида ртути(I):
 $\text{Hg}_2(\text{NO}_3)_2 + 2\text{KOH} = 2\text{HgOH} + 2\text{KNO}_3$



Ионы свинца со щелочью образуют белый осадок свинца (II) гидроксида:



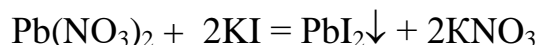
Свинца (II) гидроксид обладает амфотерными свойствами и поэтому в избытке щелочи растворяется с образованием гидроксокомплекса свинца:



Проведение опыта: в одну пробирку добавляют 1-2 капли соли серебра, в другую - 1-2 капли соли свинца, в третью - соли ртути (I) и в каждую из пробирок добавляют 1-2 капли едкого натра. К выпавшим осадкам добавляют избыток щелочи и убеждаются в нерастворимости оксида серебра и ртути (I), и в растворимости свинца (II) гидроксида в избытке щелочи.

Реакции обнаружения катионов свинца

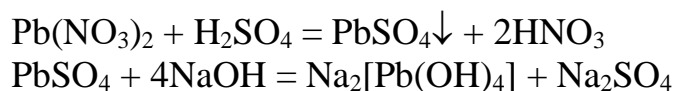
1. Калия иодид KI - дает с ионами свинца осадок желтого цвета:



Осадок растворим в горячей воде в уксусной среде. После охлаждения выпадают красивые золотистые кристаллы свинца (II) иодида.

Выполнение опыта: к 2-3 каплям соли свинца прибавляют 1-2 капли калия иодида. Наблюдают выпадение желтого осадка. Добавляют 20 капель дистиллированной воды и 8-10 капель уксусной кислоты, кипятят содержимое пробирки до растворения осадка. Дают раствору охладиться. Наблюдает образование блестящих золотистых кристаллов. *Образование таких кристаллов свойственно только свинца (II) иодиду.* Поэтому эту реакцию можно использовать для обнаружения ионов свинца в присутствии других катионов.

2. Серная кислота и растворимые сульфаты образуют с ионами свинца белый кристаллический осадок свинца (II) сульфата. Осадок растворим при нагревании в едких щелочах с образованием натрия тетрагидроксоплюмбата (II):



Осадок растворим также в растворе аммония ацетата при нагревании.

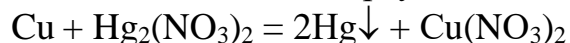
Реакции обнаружения катионов ртути (I)

1. Наиболее характерной, достаточно чувствительной и специфической реакцией на катионы одновалентной ртути является рассмотренное выше взаимодействие ртути (I) хлорида с раствором аммиака (образование черного осадка, состоящего из смеси хлорида меркураммония и методической ртути). Этой реакцией, как правило, и пользуются в аналитических лабораториях для открытия катионов Hg_2^{2+} .

2. Характерной реакцией для катиона Hg_2^{2+} является также взаимодействие их с калия иодидом, при которой образуется темно-зеленый осадок Hg_2I_2 . Однако *в присутствии катионов Ag^+ и Pb^{2+} открывать ионы Hg_2^{2+} этой реакцией нельзя*, так как они с калия иодидом образуют осадки AgI и PbI_2 , желтый цвет которых будет маскировать окраску осадка ртути (I) иодида. Из катионов других групп открытию Hg_2^{2+} этой реакцией мешают Cu^{2+} и при значительных концентрациях - Bi^{3+} и Fe^{3+} .

Таким образом, если в растворе отсутствуют катионы Ag^+ , Pb^{2+} , Cu^{2+} и в значительных концентрациях Bi^{3+} и Fe^{3+} , то калия иодид будет специфическим реактивом на катионы одновалентной ртути, так как все остальные катионы не будут мешать открытию Hg_2^{2+} этим реактивом.

3. Из общеизвестных и наиболее распространенных реакций открытия Hg_2^{2+} есть еще характерная реакция: восстановление катионов ртути из ее солей металлической медью в виде металлической ртути (осадок черного цвета). Эту реакцию рекомендуют проводить капельным методом, используя следующий прием: капля раствора, содержащего ионы одновалентной ртути, помещается на хорошо очищенную медную пластинку; при этом через несколько минут на поверхности пластинки (под каплей) образуется темно-серое пятно металлической ртути:



При очень малых концентрациях Hg_2^{2+} пятно получается светло-серого цвета, так как на поверхности медной пластинки образуется амальгама меди. Если полученное при этом пятно протереть тканью или бумагой, то оно обретает вид зеркала.

Открытие ртути этой реакцией мешают только катионы двухвалентной ртути, дающие аналогичный эффект, и в значительных концентрациях ионы серебра, которые медью также восстанавливаются, образуя под каплей серое пятно металлического серебра. В отсутствии же Hg_2^{2+} и больших концентрациях Ag^+ эта реакция является специфической на катионы одновалентной ртути.

Анализ катионов III аналитической группы (Ca^{2+} , Sr^{2+} , Ba^{2+})

Материалы и оборудование: методические указания для студентов; учебные таблицы: периодическая система химических элементов Д.И. Менделеева, таблица растворимости; химическая посуда: стаканы, пипетки, спиртовки, пробирки, водяные бани, электроплитки; реактивы, необходимые для проведения лабораторной работы.

Цель: Ознакомить студентов с характерными реакциями катионов III аналитической группы, с проведением систематического анализа смеси катионов III группы, с правилами работы в химической лаборатории и техникой безопасности.

Задачи:

1. Приобретение студентами умений и навыков по выполнению характерных аналитических реакций на катионы III аналитической группы.
2. Систематический анализ смеси катионов III аналитической группы.

К третьей аналитической группе катионов относятся катионы кальция, стронция и бария.

Общая характеристика группы. Гидроксиды бария, кальция, стронция являются сильными основаниями, и растворимые соли их, образованные сильными кислотами, гидролизу не подвергаются. Хорошо растворимыми солями этих катионов являются хлориды, нитраты, ацетаты. Карбонаты, сульфаты, хроматы, оксалаты и фосфаты - трудно растворимые.

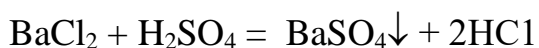
Групповым реактивом на катионы III группы является разбавленная серная кислота.

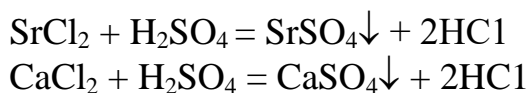
Действие группового реактива – H_2SO_4

Разбавленная серная кислота с катионами кальция, бария, стронция образует белые кристаллические осадки сульфатов. Эти осадки практически нерастворимы в воде, в щелочах и кислотах. Но растворимость их в воде очень различна. Так, $K_S(\text{BaSO}_4) = 1 \cdot 10^{-10}$; $K_S(\text{CaSO}_4) = 2,5 \cdot 10^{-5}$; $K_S(\text{SrSO}_4) = 2,8 \cdot 10^{-7}$.

Из этого следует, что при действии серной кислоты на разбавленные растворы солей бария, стронция, кальция, бария сульфат выпадает мгновенно, стронция сульфат постепенно, сульфат же кальция практически не образуется, так как произведение концентраций ионов кальция и сульфат-ионов не достигает величины константы растворимости кальция сульфата (для понижения растворимости CaSO_4 необходимо добавить ацетон или спирт).

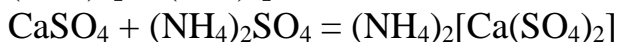
Для проведения опыта берут три пробирки; в одну из них добавляют соль бария, в другую - соль кальция, в третью - соль стронция. В каждую пробирку добавляют серную кислоту:





Осадок кальция сульфата выпадает только в присутствии спирта или ацетона.

В отличие от BaSO_4 и SrSO_4 растворимость кальция сульфата в значительной степени повышается в присутствии аммония сульфата. При этом образуется очень неустойчивая комплексная соль состава $(\text{NH}_4)_2[\text{Ca}(\text{SO}_4)_2]$:



Отсюда следует, что если осаждение смеси катионов Ca^{2+} , Sr^{2+} , Ba^{2+} производить не серной кислотой, а избытком раствора $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$, то осаждение ионов кальция не происходит.

Так как сульфаты бария, стронция не растворяются ни в кислотах, ни в щелочах, а между тем открытие (обнаружение) их ионов нужно проводить из раствора, необходимо уметь переводить сульфаты бария, стронция в такие состояния, которые могут быть в дальнейшем растворимы в кислоте. Этого можно достигнуть, переводя сульфаты в карбонаты.

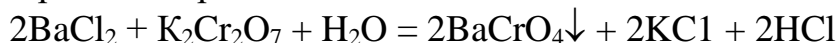
Перевод сульфатов в карбонаты проводят следующим образом: к осадку, например, бария сульфата прибавляют насыщенный раствор натрия карбоната и кипятят, затем центрифугируют и центрифугат отбрасывают. Такую обработку проводят 5-8 раз. После этого осадок растворяют в уксусной кислоте. Если осадок растворяется почти полностью, это говорит о том, что бария сульфат переведен в карбонат.

Реакции обнаружения катионов Ba^{2+}

Кадия дихромат $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ образует с ионами бария и стронция осадки - хроматы бария BaCrO_4 , стронция SrCrO_4 желтого цвета. Причиной того, что выпадает не бихромат, а бария хромат, например, является следующее: в растворе $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ наряду с ионами $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$ образуются и ионы CrO_4^{2-} :



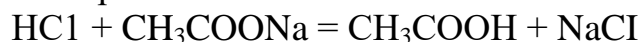
Концентрация ионов CrO_4^{2-} достаточна для того, чтобы $K_s(\text{BaCrO}_4)$ оказывалось превышенным раньше, чем достигается $K_s(\text{BaCr}_2\text{O}_7)$. Уравнение данной реакции приведено в общем виде:



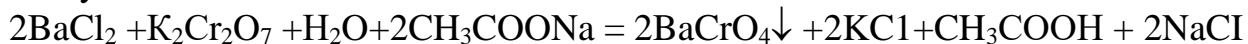
Желтый осадок бария хромата растворим в минеральных кислотах (кислотах HCl , HNO_3), но нерастворим в уксусной кислоте.

Выполнение опыта: к 2-3 каплям раствора соли бария добавляют 3-5 капли натрия ацетата и 1-2 капли калия дихромата. Так как осадок BaCrO_4 растворим в сильных кислотах, а при образовании осадка образуется сильная кислота (см. уравнение реакции), то для полного осаждения нужно заменить

сильную соляную кислоту уксусной. Для этого добавляют в раствор 3-5 капель ацетата натрия:



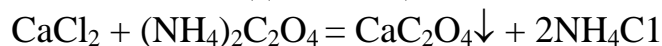
Уравнение реакции осаждения калия дихроматом в этом случае будет следующим:



Второй катион III группы - ион Ca^{2+} осадка с дихроматом не дает (в чем необходимо убедиться на опыте и поэтому *реакция с калия дихроматом является не только реакцией обнаружения иона бария, но применяется для отделения ионов бария от ионов кальция*).

Реакции обнаружения катионов Ca^{2+}

1. Аммония оксалат - $(\text{NH}_4)_2\text{C}_2\text{O}_4$ с ионами кальция образует белый кристаллический осадок кальция оксалата:

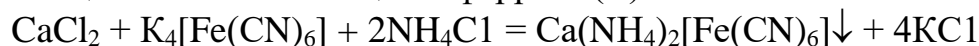


Осадок не растворяется в уксусной кислоте, но растворяется в минеральных кислотах (HCl , HNO_3).

Ионы бария, стронция дают с аммония оксалатом тоже белый кристаллический осадок, растворимый не только в минеральных кислотах, но и в уксусной кислоте. Из этого следует, что *обнаружить ион кальция с помощью оксалат-иона можно лишь в отсутствии ионов бария*.

Выполнение опыта: к 2-3 каплям солей кальция, бария, стронция добавляют по 1-2 капли аммония оксалата. Убеждаются в нерастворимости кальция оксалата в уксусной кислоте и в растворимости оксалата бария и стронция в ней. Проверяют растворимость оксалатов кальция, бария и стронция в минеральных кислотах.

2. Калия гексацианоферрат (II) - $\text{K}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6]$ в присутствии катионов аммония образует при нагревании белый кристаллический осадок двойной соли кальцияаммония гексацианоферрата (II):

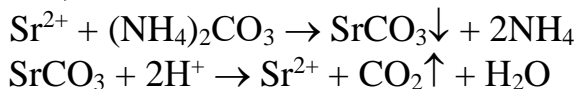


Выполнение опыта: к раствору, содержащему катионы кальция, приливают небольшое количество растворов $\text{K}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6]$ и NH_4Cl , затем нагревают до кипения.

Однако указанная реакция недостаточно чувствительна; кроме того, катионы бария при высокой их концентрации с калия гексацианоферратом (II) также образуют аналогичный осадок. Все катионы остальных аналитических групп (за исключением первой) также образуют осадки с этим реактивом. Поэтому указанная реакция для обнаружения Ca^{2+} широкого применения в химическом анализе не имеет.

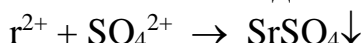
Реакции обнаружения катионов Sr^{2+}

1. Карбонат аммония $(NH_4)_2CO_3$ при взаимодействии с растворами солей стронция осаждает карбонат стронция, осадок белого цвета, растворимый в уксусной, соляной и азотной кислотах с выделением диоксида углерода:



Выполнение опыта: 2 капли раствора соли стронция помещают в пробирку и прибавляют 2 капли раствора $(NH_4)_2CO_3$. Испытывают растворимость образовавшегося осадка в соляной и уксусной кислотах.

2. Насыщенный раствор гипса $CaSO_4 \cdot 2H_2O$ (гипсовая вода) образует с ионами Sr^{2+} белый осадок стронция сульфата:



Однако при действии гипсовой воды ион стронция дает не обильный осадок, а только небольшую муть, появляющуюся не сразу из-за образования перенасыщенного раствора. Появление осадка ускоряют нагреванием.

Реакция служит для обнаружения Sr^{2+} только в отсутствии Ba^{2+} , который с гипсовой водой дает муть сульфата бария, появляющуюся сразу, т.к. растворимость $BaSO_4$ меньше растворимости $SrSO_4$ ($K_s(SrSO_4) = 2,8 \cdot 10^{-7}$; $K_s(BaSO_4) = 1,1 \cdot 10^{-7}$).

Гипсовая вода не образует осадков с растворами солей кальция ни на холоду, ни при нагревании. Этим ион Ca^{2+} отличается от ионов Ba^{2+} и Sr^{2+} .

Выполнение опыта: в первую пробирку 2 капли раствора соли Sr^{2+} . во вторую - 2 капли раствора соли Ba^{2+} . Прибавляют в каждую пробирку по 2 капли раствора гипсовой воды. Содержимое первой пробирки подогревают на водяной бане.

Анализ катионов четвертой аналитической группы (Al^{3+} , Cr^{3+} , Zn^{2+} , Sn^{2+} , Sn^{4+} , As^{3+} , As^{5+})

Материалы и оборудование: методические указания; таблица растворимости; химическая посуда: стаканы, пипетки, спиртовки, пробирки, водяные бани, электроплитки; реактивы, необходимые для проведения лабораторной работы.

Цель: Ознакомить студентов с характерными реакциями катионов IV аналитической группы. Подготовить студентов к самостоятельному выполнению систематического анализа смеси катионов четвертой аналитической группы.

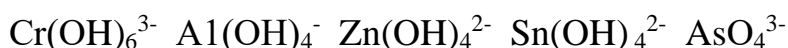
Задачи: Приобретение студентами умений и навыков по выполнению характерных аналитических реакций на катионы IV аналитической группы, а также по проведению систематического анализа катионов данной группы.

К четвертой аналитической группе катионов относятся катионы Al^{3+} , Cr^{3+} , Zn^{2+} , Sn^{2+} , Sn^{4+} , As^{3+} , As^{5+} .

Для катионов этой группы характерным является то, что в щелочной среде они переходят в форму соответствующего кислотного остатка, например: $\text{Al}^{3+} + 4\text{OH}^- = [\text{Al}(\text{OH})_4]^-$ и т.п.

Кислотные и основные свойства этих остатков у элементов, составляющих группу амфотерных гидроксидов, изменяются в следующем порядке:

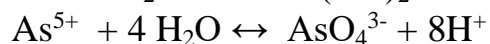
увеличение кислотных свойств



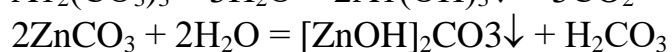
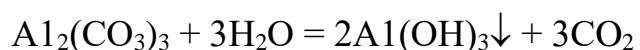
увеличение основных свойств

Таким образом, при действии любых щелочей на растворы солей металлов, составляющих катионы этой группы, образующиеся осадки в избытке едкой щелочи легко растворяются. Подобным свойством обладают только указанные катионы (а также катионы свинца и, в значительной степени, сурьмы). Поэтому избыток едкой щелочи, дающий возможность отделить катионы алюминия, хрома, цинка, олова и мышьяка от катионов остальных аналитических групп (кроме первой и, частично, третьей), является типичным групповым реактивом на эти катионы.

Второй характерной особенностью катионов этой группы является то, что почти все их соли в той или иной степени подвергаются гидролизу. Наиболее полному гидролизу подвергаются соли мышьяка и олова. Поэтому олово и мышьяк в форме катионов могут находиться только в кислых растворах (главным образом, солянокислых). В нейтральных же растворах олово переходит в осадок соответствующих гидроксидов, а мышьяк - в форму кислотного остатка AsO_3^{3-} или, соответственно, AsO_4^{3-} :



Все соли хрома, алюминия и цинка также, в известной степени подвергаются гидролизу: водные растворы их хлоридов в той или иной мере являются кислыми, а их карбонаты под действием воды образуют соответствующие гидроксиды или (в случае цинка) переходят в основные соли:

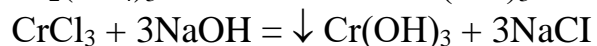
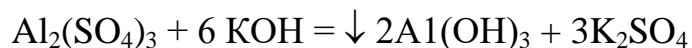


На каждый из катионов четвертой группы имеются или специфические реакции, или довольно характерные реакции из общепаналитических. Из всех

этих катионов практически наиболее трудными для обнаружения представляются катионы алюминия.

Общеаналитические реакции катионов группы амфотерных гидроксидов

Едкие щелочи со всеми катионами IV группы (за исключением мышьяка) образуют аморфные осадки гидроксидов, которые в избытке щелочи легко растворяются с образованием соответствующих комплексных солей:

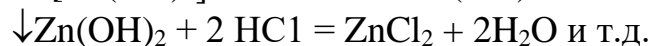
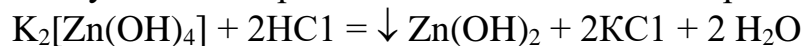


и далее (в избытке едкой щелочи):

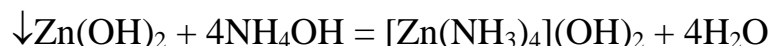


Гидроксиды алюминия, цинка и олова белого цвета, а гидроксид хрома имеет серо-зеленую окраску.

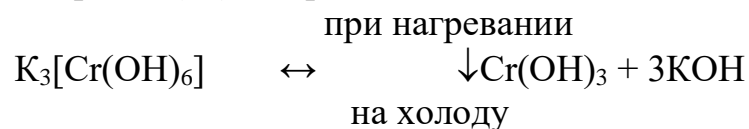
Под действием кислот происходит разрушение щелочных растворов указанных гидроксидов. При этом образующийся вначале осадок соответствующего гидроксида в избытке кислоты растворяется:



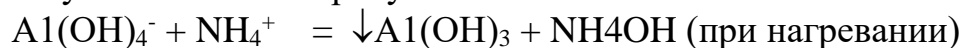
Под действием раствора аммиака катионы алюминия, хрома, цинка и олова также образуют осадки соответствующих гидроксидов, из которых цинка гидроксид, в отличие от остальных гидроксидов этой группы, в избытке аммиака легко растворяется с образованием комплексной соли аммиаката цинка:



Как уже было отмечено выше, из этой группы гидроксидных соединений хромиты обладают наиболее слабым, а арсениты и арсенаты -наиболее сильными кислотными свойствами. Следовательно, хромиты являются довольно неустойчивыми: при кипячении они легко подвергаются гидролизу с образованием хрома (III) гидроксида даже в слабощелочной среде:



Кислотные свойства $\text{Al}(\text{OH})_4^-$ несколько сильнее, чем $\text{Cr}(\text{OH})_6^{3-}$. Поэтому алюминаты устойчивее хромитов и при нагревании полностью гидролизуются только в присутствии аммонийных солей:



Цинкаты и, в особенности, станниты, станнаты, арсенаты и арсениты более устойчивы, чем хромиты и алюминаты и из щелочных растворов

осадков не образуют ни при каких условиях; цинкаты, станниты и станнаты гидролизуются, образуя осадки гидроксидов лишь из нейтральных растворов, а арсенаты и арсениты осадка не дают, даже при нейтрализации раствора.

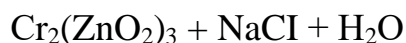
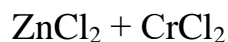
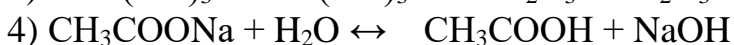
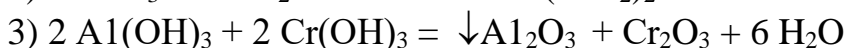
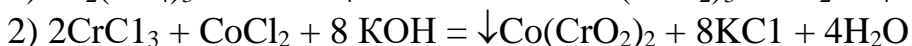
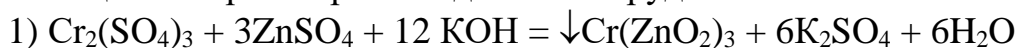
Отличительной особенностью хрома (III) гидроксида является его способность соосаждать и соосаждаться вместе с гидроксидами других металлов и, в связи с этим, в присутствии некоторых катионов (главным образом, цинка, кобальта, никеля) почти полная нерастворимость его в избытке едких щелочей. Например:

1) Хрома (III) гидроксид $\text{Cr}(\text{OH})_3$ и цинка гидроксид $\text{Zn}(\text{OH})_2$ порознь очень легко растворяются в разбавленной едкой щелочи; если же катионы хрома и цинка присутствуют совместно, то полученный при действии на них едкой щелочи осадок гидроксидов нерастворим даже в большом избытке осадителя.

2) Ни катионы хрома, ни катионы цинка не образуют осадка при действии на них натрия ацетата. Однако, если катионы Cr^{3+} и Zn^{2+} присутствуют в растворе совместно, то при взаимодействии их с натрия ацетатом из раствора немедленно выпадает осадок, почти нерастворимый в едких щелочах; аналогичное явление наблюдается при сочетаниях $\text{Cr}^{3+}/\text{Ni}^{2+}$ и $\text{Cr}^{3+}/\text{Co}^{2+}$.

3) Осадки гидроксидов и основных ацетатных солей железа и алюминия ($\text{Al}(\text{OH})_3$, $\text{FeOH}(\text{CH}_3\text{COO})_2$) и т.п. настолько соосаждают хрома (III) гидроксид, что последний в их присутствии также очень трудно переходит в раствор при действии избытка разбавленной едкой щелочи.

Подобное явление объясняется тем, что во всех указанных случаях хром осаждается не в форме хрома (III) гидроксида, а в виде соответствующих ему солей (кобальта хромиты $\text{Co}(\text{CrO}_2)_2$, хрома цинката $\text{Cr}_2(\text{ZnO}_2)_3$ и т.п.), которые в избытке щелочей растворяются довольно трудно:



Отмеченные выше (характерные) свойства некоторых амфотерных гидроксидов и их щелочных растворов нередко используются в химическом анализе для выделения и обнаружения из растворов катионов, соответствующих этим гидроксидам. Так, например:

1) если при действии на раствор, содержащий смесь катионов IV группы, разбавленной едкой щелочью, окажется, что полученный вначале осадок в избытке щелочи не растворяется, это является признаком того, что в растворе присутствуют и катионы хрома, и катионы цинка; если же осадок

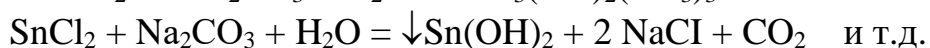
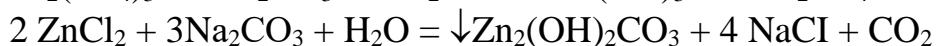
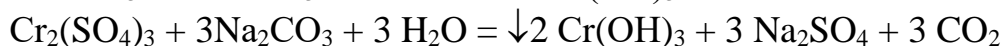
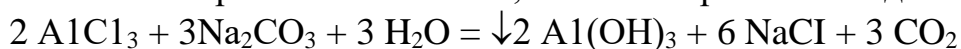
в избытке разбавленной щелочи растворяется - один из этих катионов в растворе отсутствует.

2) если на смесь катионов IV группы действовать избытком аммиака, то катионы хрома, алюминия и олова при этом перейдут в осадок, а мышьяк и значительная часть цинка останутся в растворе в виде AsO_4^{3-} или AsO_3^{3-} и, соответственно, $[\text{Zn}(\text{NH}_3)_4]^{2+}$.

3) если при действии на раствор, содержащий катионы IV группы, избытком едкой щелочи образовавшийся вначале осадок полностью переходит в раствор, а при добавлении к этому раствору небольшого количества солей хрома осадок в избытке щелочи не растворяется - это является одним из признаков наличия в растворе катионов цинка; если же к исследуемому раствору добавить небольшое количество какой-либо соли цинка, то в этом случае нерастворимость осадка в избытке едкой щелочи будет указывать на наличие в ней хрома.

4) если из раствора требуется удалить катионы цинка, то для этого следует добавить, примерно, эквивалентное количество какой-либо соли хрома и подействовать на этот раствор избытком разбавленной едкой щелочи: при этом весь цинк практически будет соосажден с гидроксидом хрома и т.д.

2. Натрия и калия карбонаты осаждают катионы алюминия, хрома и олова в виде соответствующих гидроксидов, а катионы цинка - в виде основных солей переменного состава; мышьяк при этом осадка не образует:



Все эти осадки растворимы в избытке едкой щелочи, а основные ацетатные соли цинка, кроме того, и в растворе аммиака (особенно легко - в присутствии NH_4Cl).

Реакции обнаружения катионов алюминия (Al^{3+})

Ализарин в аммиачной среде образует с катионом алюминия нерастворимое в воде и уксусной кислоте соединение "алюминиевый лак", обладающее характерной оранжево-красной, а при значительных концентрациях алюминия - яркой малиновой окраской. Предельная минимальная концентрация алюминия 10 мг/л.

Реакция алюминия с ализарином хотя и очень характерна, но не специфична, т.к. катионы хрома, цинка, олова, железа, бария, меди и др. также образуют с ализарином нерастворимые окрашенные лаки. Однако маскирующее действие других катионов можно устранить, выполняя реакцию капельным способом.

Выполнение опыта: на полоску фильтровальной бумаги помещают каплю раствора $\text{K}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6]$, а затем в центр полученного пятна наносят

каплю исследуемого раствора. Полученное новое пятно состоит из окрашенного осадка в центре и водянистого бесцветного периферийного кольца. В этом кольце содержится основная часть алюминия. Полученное пятно обрабатывают парами аммиака, при этом алюминий переходит в осадок $Al(OH)_3$. Затем водянистое пятно (периферию пятна) смачивают раствором ализарина (прочеркивают капилляром) и снова подвергают обработке аммиаком, при этом на фиолетовом фоне вокруг центрального пятна образуется оранжево-красная зона, указывающая на наличие в ней алюминия. Особенно отчетливый оранжево-красный цвет эта зона приобретает, если бумагу высушить, т.к. при высушивании фиолетовый фон ее, обусловленный ализарином аммония, исчезает, разлагаясь на ализарин и аммиак.

Реакции обнаружения катионов хрома (Cr^{3+})

Окисление катионов хрома Cr^{3+} до хромат- и бихромат-ионов (CrO_4^{2-} и $Cr_2O_7^{2-}$) и далее, до пероксида хрома CrO_5 (или, что тоже, до соответствующих ей надхромовых кислот: H_2CrO_6 , $H_2Cr_2O_{12}$, H_6CrO_{10} и т.п.) является наиболее характерной и в тоже время специфической реакцией на катионы хрома, дающей возможность открывать их в присутствии всех других катионов. Первые из этих ионов (CrO_4^{2-}) обладают желтой окраской, вторые ($Cr_2O_7^{2-}$) - оранжевой, а пероксид хрома CrO_5 и соответствующие ей надхромовые кислоты имеют интенсивно-синюю окраску.

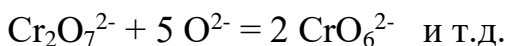
Окисление хрома можно вести как в кислой, так и в щелочной среде. Окислительный потенциал хрома в щелочной среде ($\varphi^\circ CrO_4^{2-}/Cr(OH)_4^-$) равен 0,12 в, а в кислой среде ($\varphi^\circ Cr_2O_7^{2-}/2Cr^{3+}$) - +1,36 в.

Следовательно, в качестве окислителя для катионов хрома в щелочной среде могут служить хлорная и бромная вода, аммония персульфат, калия перманганат, водорода пероксид и другие вещества, окислительный потенциал которых в этой среде больше 0,12 в. Наиболее же употребительных в лабораторной практике веществ, обладающих окислительным потенциалом выше +1,36 в (в кислой среде), немного - это калия перманганат и аммония персульфат.

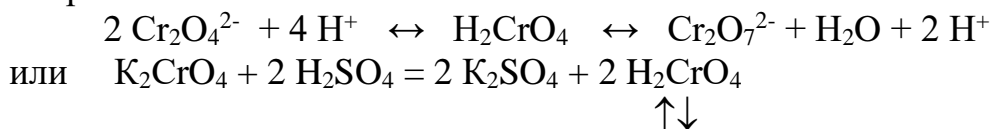
Процесс образования хрома пероксида CrO_5 или соответствующих ей надхромовых кислот (CrO_6^{2-} , $(CrO_6)_2^{2-}$ и т.п.) протекает только через бихромат-ионы и с участием активного (двухзарядного) кислорода:



или



Следовательно, этот процесс протекает только в кислой среде, так как лишь кислая среда обеспечивает сдвиг равновесия в сторону образования бихромат-ионов:

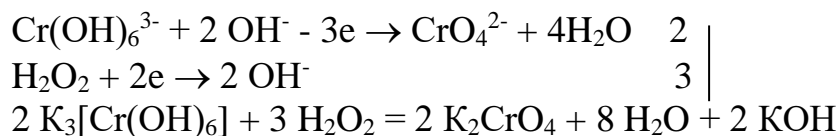
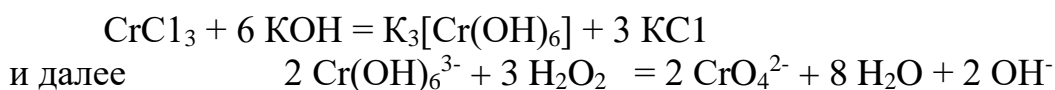




В качестве общеупотребительного окислителя при этом применяется водорода пероксид, который при восстановлении обеспечивает выделение активного кислорода и создает соответствующие условия для процесса образования надхромовых кислот.

Открытие катионов хрома из смеси катионов группы амфотерных гидроксидов окислением их до надхромовых кислот производится следующим образом:

Выполнение опыта: к 1-2 мл анализируемого раствора приливают небольшой избыток едкой щелочи, 3-5 капель водорода пероксида и, не отфильтровывая осадка, раствор в течение 1-2 мин. нагревают до кипения, после чего фильтруют. При наличии в растворе катионов хрома фильтрат приобретает желтый цвет (окраска аниона CrO_4^{2-}):



После этого к охлажденному фильтрату добавляют 2-3 капли водорода пероксида, около 0,5 мл серного эфира и раствор энергично встряхивают. Не давая ему отстояться, приливают избыток соляной или азотной кислоты до перехода желтого цвета раствора в синий (окисление бихромата: $2 \text{CrO}_4^{2-} + 2 \text{H}^+ \leftrightarrow \text{Cr}_2\text{O}_7^{2-} + \text{H}_2\text{O}$ в пероксид хрома CrO_5 или соответствующие ей надхромовые кислоты). После отстаивания на поверхность раствора всплывает эфирный слой (кольцо), окрашенный растворившимся в нем хрома пероксидом (или, соответственно, надхромовыми кислотами) в интенсивно-синий цвет.

Возможно окисление Cr^{3+} до CrO_5 проводить и без добавления эфира к раствору. При этом после реакции окисления раствор приобретает синюю окраску, которая быстро исчезает, так как хрома пероксид CrO_5 в кислых растворах чрезвычайно неустойчив и вновь восстанавливается до трехвалентного хрома (Cr^{3+}) с выделением кислорода.

Реакции обнаружения катионов цинка (Zn^{2+}) специфические реакции:

Аммония тетрароданомеркуриат (II) $(\text{NH}_4)_2[\text{Hg}(\text{SNC})_4]$ в присутствии ионов меди с катионами цинка в кислой среде образует фиолетово-голубой осадок тетрароданомеркуриатов кобальта и цинка:



В присутствии же ионов кобальта этот реактив с катионами цинка образует фиолетово-голубой осадок тетрароданомеркуриатов кобальта и цинка:



Выполнение опыта: к 0,5-1,0 мл исследуемого раствора приливают несколько капель серной кислоты, затем равный объем 0,1% раствора CuSO_4 или 0,02%-го раствора CoCl_2 и несколько капель аммония тетрароданомеркуриата. При наличии в растворе ионов цинка из него выпадают кристаллические осадки: оливково-зеленый $\text{Cu}[\text{Hg}(\text{SNC})_4] \cdot \text{Zn}[\text{Hg}(\text{SNC})_4]$, если реакция проводилась с добавлением к раствору CuSO_4 , и фиолетово-голубой $\text{Co}[\text{Hg}(\text{SNC})_4] \cdot \text{Zn}[\text{Hg}(\text{SNC})_4]$ при добавлении к раствору CoCl_2 .

Эти реакции при открытии катионов цинка рекомендуется так же проводить капельным методом. Для этого на фарфоровую пластинку наносят каплю исследуемого раствора (подкисленного серной кислотой), затем каплю 0,1%-го раствора CuSO_4 или 0,02%-го раствора CoCl_2 и каплю реактива. На пластинке образуются соответствующие осадки тетрароданомеркуриатов цинка и меди или, соответственно, цинка и кобальта.

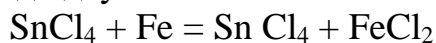
Ни один из катионов группы амфотерных гидроксидов при любой их концентрации не мешает открытию цинка этой реакцией. Предельная открываемая концентрация цинка для этой реакции равна около 100 мг/л. Из катионов других групп открытию этой реакцией мешают только Co^{2+} , Cu^{2+} , Ag^+ , Pb^{2+} , Mn^{2+} и то лишь в том случае, если их концентрация в растворе значительно превышает концентрацию открываемых катионов Zn^{2+} .

2. *Открытие цинка в виде «римановой зелени».* Полоску фильтровальной бумаги смачивают исследуемым раствором и раствором $\text{Co}(\text{NO}_3)_2$, затем сжигают. При наличии в растворе катионов цинка, образующийся после сжигания бумаги пепел приобретает темно-зеленую окраску ("римановая зелень"), которая обусловливается образованием кобальта цинката CoZnO_2 , обладающего зеленой окраской. Этой реакции мешают катионы алюминия, которые при подобной реакции образуют пепел темно-синего цвета, и катионы Cr^{3+} , Cu^{2+} , Ni^{2+} , маскирующие своей окраской цвет пепла. Чувствительность данной реакции сравнительно невысокая - не менее 100 мг/л цинка.

Реакции обнаружения катионов олова (Sn^{2+})

Из общепроаналитических реакций практически ни одна не используется при открытии катионов олова из его раствора. Открытие их производится специфическими реакциями, используя при этом, главным образом, восстановительные свойства двухвалентного олова ($\varphi^\circ (\text{Sn}^{2+}/\text{Sn}^{4+}) = + 0,20 \text{ в}$), а также высокую гидролизуюемость солей четырехвалентного олова. При этом естественно, что при открытии катионов олова, основанном на их восстановительных свойствах, олово в растворе должно быть двухвалентным.

Поэтому прежде, чем проводить ту или иную окислительно-восстановительную реакцию с этими катионами раствор должен быть предварительно обработан при нагревании в солянокислой среде железными опилками (или стружкой), которые восстанавливают четырехвалентное олово до двухвалентного:



Наоборот, если требуется окислить двухвалентное олово в четырехвалентное, то достаточно для этого к раствору прилить несколько капель водород пероксида или хлорной воды и подогреть. При этом Sn^{2+} немедленно окисляется в Sn^{4+} .

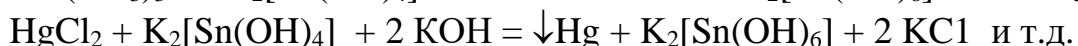
Восстановление двухвалентным оловом рекомендуется всегда проводить в щелочной среде, т.е. переводя его предварительно в $\text{Sn}(\text{OH})_4^{2-}$ -ионы:



так как восстановительный потенциал системы $\text{Sn}(\text{OH})_4^{2-}/\text{Sn}^{4+}$ значительно выше, чем потенциал системы $\text{Sn}^{2+}/\text{Sn}^{4+}$.

Восстановление двухвалентным оловом солей висмута и ртути.

Если к щелочному раствору солей двухвалентного олова прилить небольшое количество какой-либо соли висмута или ртути (BiCl_3 , $\text{Bi}(\text{NO}_3)_3$, HgCl_2 , $\text{Hg}(\text{NO}_3)_2$ и т.п.), то из раствора немедленно (лучше при нагревании) выпадут осадки: бархатисто-черный - металлического висмута или темно-серый - металлической ртути:



Выполнение опыта: к 0,5-1,0 мл исследуемого раствора, содержащего катионы четвертой группы, приливают несколько капель концентрированной HCl , затем помещают в этот раствор чистое металлическое железо или алюминий, или магний (в виде опилок, стружек, проволоки и т.п.) и нагревают. При этом, если в растворе содержится четырехвалентное олово, то оно восстанавливается до двухвалентного. Затем к этому раствору приливают 1-2-кратный избыток едкой щелочи и фильтруют в раствор BiCl_3 , $\text{Bi}(\text{NO}_3)_3$ или $\text{Hg}(\text{NO}_3)_2$. При наличии в фильтрате катионов олова из раствора солей висмута и ртути выпадают осадки: бархатно-черный - металлического висмута или темно-серый - металлической ртути.

Ни один из катионов четвертой группы не мешает открытию этим способом. Из катионов других групп *открытию этим способом мешают только ионы трехвалентной сурьмы Sb^{3+}* , так как они тоже восстанавливают висмут и ртуть из их солей.

Однако, если производить эту реакцию капельным способом, в присутствии анилина, то открытие олова при этом можно производить и при наличии в растворе ионов сурьмы. Для этого полоску фильтровальной бумаги пропитывают раствором $\text{Bi}(\text{NO}_3)_3$, HgCl_2 или $\text{Hg}(\text{NO}_3)_2$ и т.п., высушивают, помещают на нее каплю исследуемого раствора (не слишком кислого) и затем каплю анилина. При наличии в растворе Sn^{2+} через некоторое время под каплей раствора появляется темное пятно (выделение металлического висмута или, соответственно, ртути).

Открытие Sn^{2+} при помощи Bi^{3+} или Hg^{2+} с анилином капельным методом можно производить в присутствии катионов всех аналитических групп.

Гидролиз солей олова. Наиболее полно протекает гидролиз четырехвалентного олова при нагревании в присутствии нитратных или сульфатных солей:



Выполнение опыта: к анализируемому раствору приливают небольшое количество раствора натрия нитрата или натрия сульфата и водород пероксида (для окисления Sn^{2+} до Sn^{4+}) и слегка нагревают. При наличии в растворе катионов олова, они выпадают в виде белого аморфного осадка.

Анализ катионов пятой аналитической группы
(Fe^{2+} , Fe^{3+} , Mn^{2+} , Bi^{3+} , Mg^{2+})

Материалы и оборудование: методические указания; таблица растворимости; химическая посуда: стаканы, пипетки, спиртовки, пробирки, водяные бани, электроплитки; реактивы, необходимые для проведения лабораторной работы.

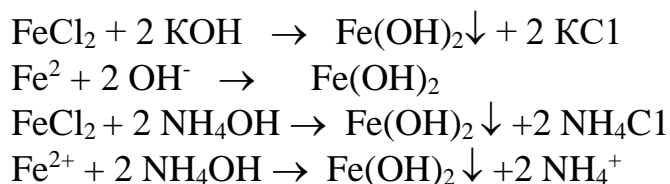
Цель: Ознакомить студентов с характерными и специфическими реакциями катионов V аналитической группы. Подготовить студентов к самостоятельному выполнению систематического анализа смеси катионов пятой аналитической группы.

Задачи: Приобретение студентами умений и навыков по выполнению характерных и специфических реакций на катионы V аналитической группы, а также по проведению систематического анализа катионов данной группы.

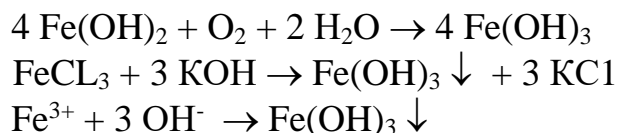
К пятой аналитической группе катионов относятся катионы Fe^{2+} , Fe^{3+} , Mn^{2+} , Bi^{3+} , Mg^{2+} .

Действие общих групповых реагентов

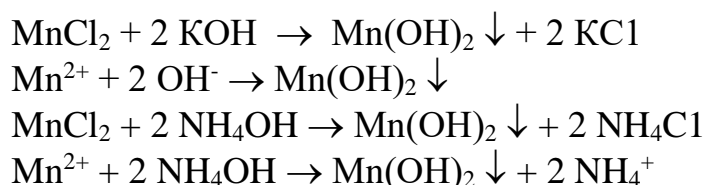
Едкие щелочи и раствор аммиака осаждают из растворов солей железа, марганца, магния и висмута соответствующие им гидроксиды:



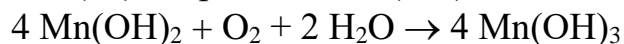
Гидроокись железа (II) зеленоватого цвета, на воздухе очень быстро окисляется до железа (III) гидроксида, вследствие чего его окраска постепенно переходит в бурую:



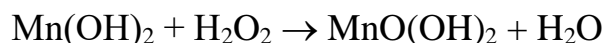
Железа гидроксид (III) темно-бурого цвета, на воздухе и при нагревании в водной среде устойчив.



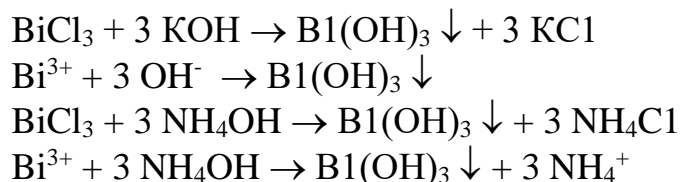
Марганца (II) гидроксид белого цвета, на воздухе окисляется до марганца (III) гидроксида Mn(OH)_3 :



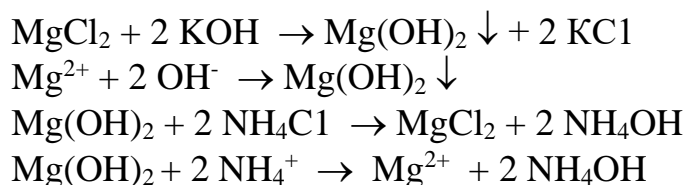
При действии на марганца (II) гидроксид водорода пероксидом и другими окислителями образуется марганца (IV) гидроксид темно-бурого цвета:



Висмута (III) гидроксид белого цвета, на воздухе и при нагревании в водной среде не изменяется:



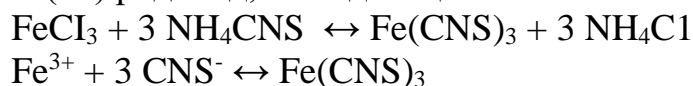
Магния гидроксид белого цвета на воздухе и при нагревании в водной среде не изменяется. Его особенностью является способность растворяться в солях аммония, вследствие чего Mg(OH)_2 не может быть осажден полностью водным раствором аммиака:



Выполнение опыта: в пробирки с растворами солей железа (II), железа (III), марганца (II), висмута (III) и магния добавляют раствор щелочи. Отмечают цвет выпавших осадков и изучают их растворимость в минеральных кислотах и аммония хлориде. К осадку Mn(OH)_2 добавляют водорода пероксид. Что наблюдается?

Реакции обнаружения катионов железа (III)

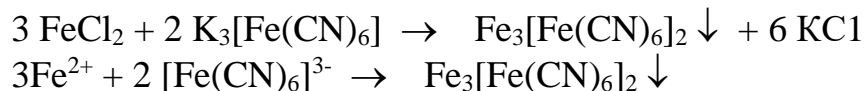
Аммония роданид NH_4CNS или калия KCNS с катионами Fe^{3+} образует железа (III) роданид, обладающий интенсивной кроваво-красной окраской:



Этой реакцией Fe^{3+} может быть обнаружен в присутствии любых катионов.

Реакции обнаружения катионов железа (II)

Калия гексацианоферрат железа (III) $\text{K}_3[\text{Fe(CN)}_6]$ (красная кровяная соль) образует с катионами Fe^{2+} осадок турнбулевой сини:

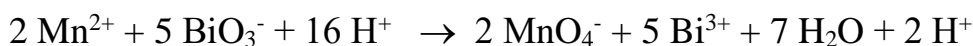
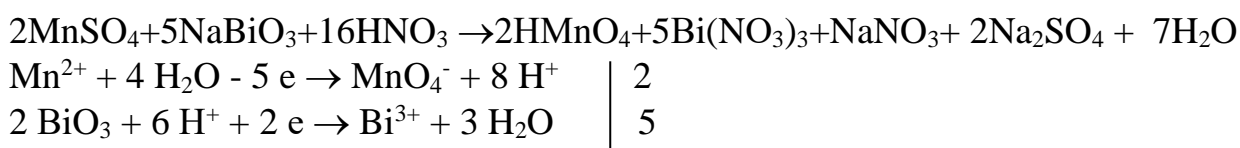


Обнаружению катионов Fe^{2+} и Fe^{3+} двумя последними реакциями мешают Mn^{2+} , Bi^{3+} , Hg^{2+} , Cu^{2+} , Co^{2+} , Ni^{2+} . Предельная открываемая концентрация катионов железа этими реактивами равна 30 мг/л.

Реакции обнаружения катионов марганца (Mn^{2+})

Наиболее характерной реакцией на Mn^{2+} , дающей возможность обнаруживать его следы даже в присутствии смеси катионов всех аналитических групп, является реакция окисления до перманганат-иона MnO_4^- , обладающего интенсивной малиновой окраской. Для этого применяются различные окислители (PbO_2 , NaBiO_3 , $(\text{NH}_4)_2\text{S}_2\text{O}_8$ и другие), окислительный потенциал которых выше 1,52 В.

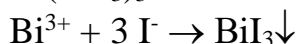
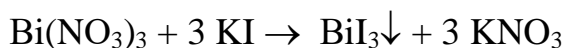
Окисление Mn^{2+} натрия висмутатом протекает по уравнению:



Выполнение опыта: в пробирку кладут небольшое количество (взятое на кончике шпателя) порошка NaBiO_3 , приливают 5-6 мл 2 н HNO_3 и 1-2 капли исследуемого раствора. При наличии в растворе катионов Mn^{2+} жидкость окрашивается в малиновый цвет.

Реакции обнаружения катионов висмута (Bi^{3+})

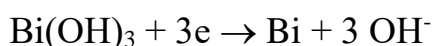
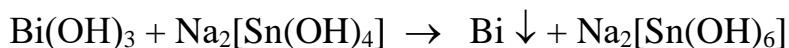
1. Реакция Bi^{3+} с калия иодидом:



При взаимодействии солей висмута (III) с небольшим количеством раствора KI выпадает черный осадок, растворяющийся в избытке реагента. Образующаяся комплексная соль окрашивает раствор в красновато-желтый цвет. Предельная открываемая концентрация Bi^{3+} этой реакцией равна 50 мг/л. Обнаружению висмута (III) мешают катионы Fe^{3+} , Ag^+ , Pb^{2+} , Cu^{2+} и др.

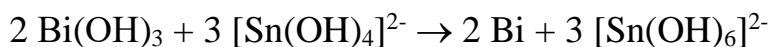
2. Восстановление катионов Bi^{3+} до металлического висмута.

Выполнение опыта: к свежеприготовленному раствору SnCl_2 приливают KOH или NaOH до растворения образующегося вначале осадка $\text{Sn}(\text{OH})_2$. Затем к полученному раствору $\text{K}_2[\text{Sn}(\text{OH})_4]$ приливают исследуемый раствор. Образование черного осадка (металлический висмут) указывает на наличие в растворе Bi^{3+} :



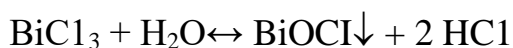
2

3



Обнаружению мешают катионы железа (III) при их высокой концентрации в растворе.

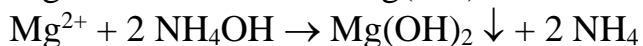
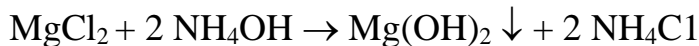
3. Гидролиз солей висмута протекает сравнительно легко и сопровождается образованием белого осадка висмута:



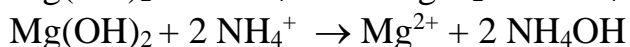
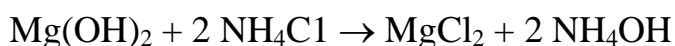
Выполнение опыта: исследуемый раствор в 3-4 раза разбавляется водой. При образовании белого осадка можно сделать вывод о наличии Bi^{3+} . Предельная открываемая концентрация висмута реакцией гидролиза его солей зависит от кислотности среды. В нейтральной среде она составляет 100-150 мг/л. Мешают катионы Sn^{2+} Fe^{3+} .

Реакции обнаружения катионов магния (Mg^{2+})

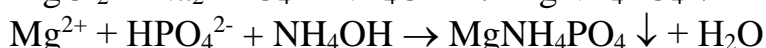
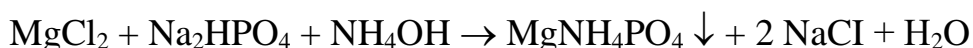
1. **Образование магния-аммония-фосфата $MgNH_4PO_4$.** К раствору соли магния приливают NH_4OH до прекращения образования осадка магния гидроксида:



Затем сюда же приливают раствор NH_4Cl до полного растворения полученного магния гидроксида:



К полученному аммонийному раствору магниевой соли по каплям приливают разбавленный раствор Na_2HPO_4 . При этом из раствора выпадают мелкие белые кристаллы $MgNH_4PO_4$:



Предельная отбываемая концентрация катионов этой реакцией равна 1,2 мг/л.

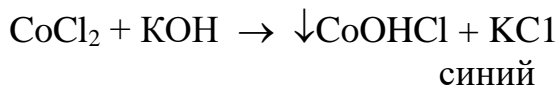
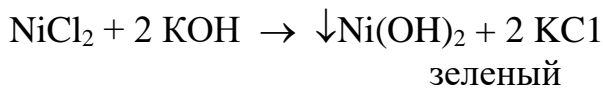
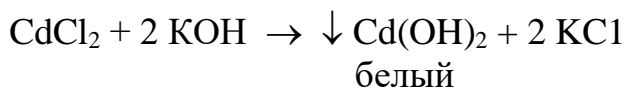
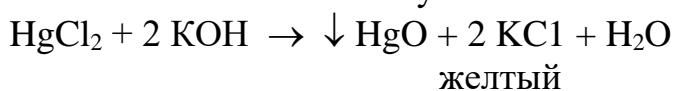
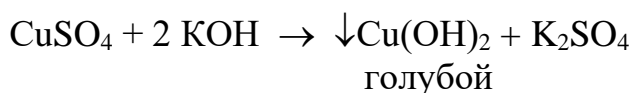
Анализ катионов шестой аналитической группы (Cu^{2+} , Hg^{2+} , Cd^{2+} , Co^{2+} и Ni^{2+})

Цель: Ознакомить студентов с характерными и специфическими реакциями катионов VI аналитической группы, а также с проведением систематического анализа смеси катионов VI группы. Подготовить студентов к самостоятельному выполнению систематического анализа смеси катионов VI аналитической группы.

Задачи: Приобретение студентами умений и навыков по выполнению характерных и специфических реакций на катионы VI аналитической группы, а также по проведению систематического анализа катионов данной группы.

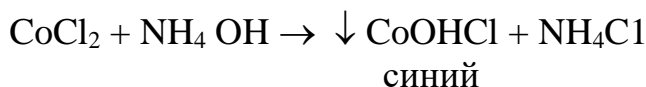
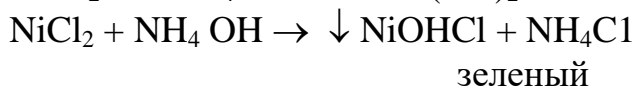
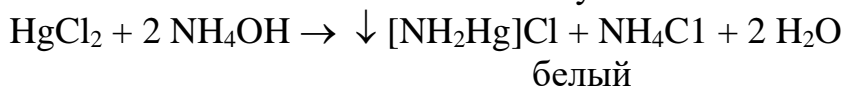
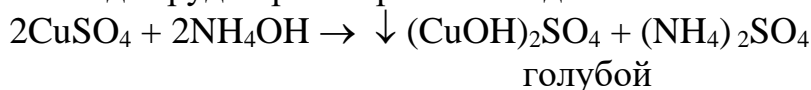
К шестой аналитической группе катионов относятся катионы Cu^{2+} , Hg^{2+} , Cd^{2+} , Co^{2+} и Ni^{2+} . Из характеристики катионов данной группы известно, что все они со щелочами образуют осадки, растворимые в избытке водного раствора аммиака с образованием соответствующих комплексных солей - аммиакатов.

1. **Едкие щелочи ($NaOH$, KOH)** со всеми катионами шестой группы образуют аморфные осадки или оксидов (Hg^{2+}), или гидроксидов (Cu^{2+} , Cd^{2+} , Ni^{2+}), или гидроксосолей (Co^{2+}):

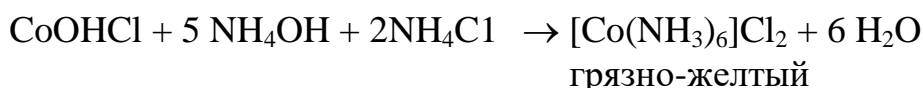
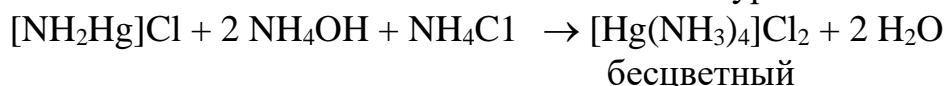
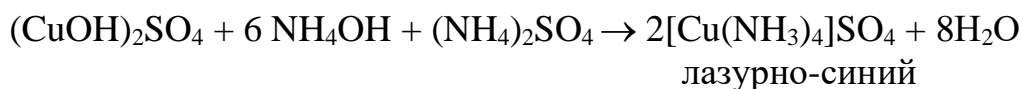


Эти осадки растворяются в минеральных кислотах и водном растворе аммиака (кроме HgO, который в NH₄OH нерастворим).

2. **Раствор аммиака NH₄OH (не в избытке)** осаждает катионы шестой группы в виде трудно растворимых соединений:



Все осадки растворимы в минеральных кислотах, аммиаке и солях аммония:



Образование аммиакатов кадмия, никеля и меди протекает легко: при добавлении небольшого избытка NH₄OH. В отличие от них, меркураммония хлорид [NH₂Hg]Cl превращается в растворимый аммиакат только под воздействием концентрированного NH₄OH, а кобальтата (II) гидроксохлорид - под воздействием избытка концентрированного NH₄OH.

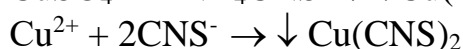
Реакции обнаружения катионов меди (Cu²⁺)

1. *Взаимодействие катионов меди с аммиаком.*

Как уже отмечалось выше, катионы Cu^{2+} в избытке раствора аммиака переходят в комплексный ион $[\text{Cu}(\text{NH}_3)_4]^{2+}$ который обладает характерным лазурно-синим цветом. Предельная открываемая концентрация катионов Cu^{2+} этой реакцией равна 10 мг/л.

Если в растворе имеется Ni^{2+} в значительной концентрации по сравнению с Cu^{2+} , то окраска аммиаката никеля будет маскировать окраску медно-аммиачной комплексной соли. В таком случае катионы меди следует предварительно выделить из раствора.

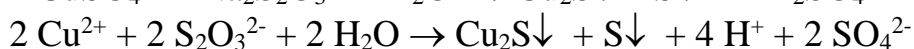
2. При взаимодействии с аммония роданидом NH_4CNS катионы меди (II) образуют черный осадок, который постепенно бледнеет вследствие его разложения:



родан

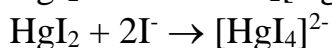
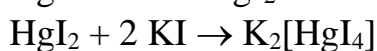
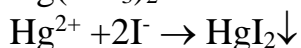
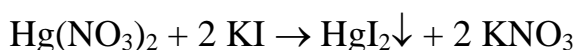
Предельная открываемая концентрация катионов меди этой реакцией меньше 1 мг/л. Другие катионы VI группы не мешают открытию Cu^{2+} этой реакцией.

3. При взаимодействии с натрия тиосульфатом выпадает бурый осадок Cu_2S . Реакция протекает в кислой среде при нагревании.



Реакции обнаружения катионов ртути (II) (Hg^{2+})

Реагентом на Hg^{2+} является KI, образующий ярко-красный осадок HgI_2 , растворимый в избытке реагента:

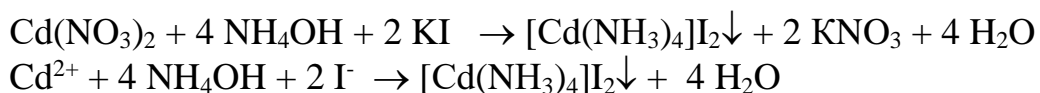


бесцветный раствор

Применяя микроспособы, можно использовать эту реакцию для открытия Hg^{2+} в присутствии всех катионов любых аналитических групп. Один из таких способов заключается в том, что в раствор осторожно погружают кончик стеклянной палочки, смоченной раствором KI, при этом вокруг палочки образуется яркое оранжево-красное кольцо HgI_2 , которое очень быстро исчезает.

Реакции обнаружения катионов кадмия (Cd^{2+})

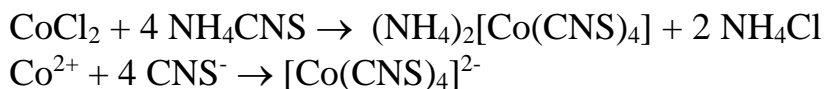
Катионы кадмия с избытком KI и NH_4OH образуют белый осадок комплексной соли $[\text{Cd}(\text{NH}_3)_4]\text{I}_2$:



Открытию Cd^{2+} этой реакцией не мешают ни один из других катионов. Открываемая концентрация составляет не менее 50-100 мг/л.

Реакции обнаружения катионов кобальта (Co^{2+})

К раствору, содержащему ионы Co^{2+} , приливают избыток концентрированного раствора NH_4CNS и около 0,5 мл амилового спирта и этилового эфира:



После отстаивания раствора на его поверхность всплывает темно-синий спирто-эфирный слой, окраска которого обусловлена наличием недиссоциированных молекул $(\text{NH}_4)_2[\text{Co}(\text{CNS})_4]$.

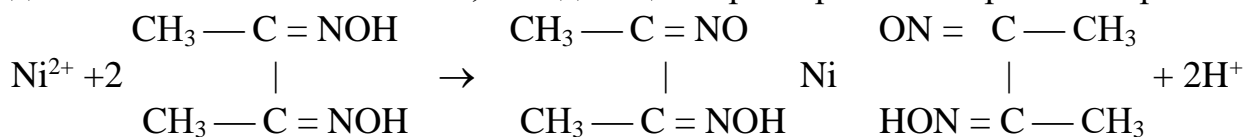
Обнаружению катионов Co^{2+} этой реакцией мешают катионы Fe^{3+} , Bi^{3+} . Однако этого можно избежать, если выполнить реакцию капельным методом.

Выполнение опыта: на фильтровальную бумагу наносят 1 каплю раствора NH_4CNS , 1 каплю исследуемого раствора и снова 1 каплю NH_4CNS . Обработывают смесь парами аммиака и высушивают. При наличии в растворе кобальта, высушенное пятно приобретает интенсивно-синюю окраску по периферии.

Реакции обнаружения катионов никеля (Ni^{2+})

Специфическим реактивом на катион Ni^{2+} является диметилглиоксим (реактив Л. А. Чутаева).

В результате этой реакции образуется внутрикомплексная соль диметилглиоксимины никеля, обладающая характерной ало-красной окраской:



Эта реакция легко протекает в аммиачной среде, когда никель предварительно переведен в комплексный аммиакат.

При добавлении диметилглиоксима к аммиачному раствору соли никеля выпадает ало-красный осадок комплексной соли.

Обнаружению катиона Ni^{2+} этой реакцией мешают только катионы Fe^{2+} , которые легко перевести в Fe^{3+} окислением водорода пероксидом. Предельная открываемая концентрация Ni^{2+} диметилглиоксимом равна 4 мг/л.

Лабораторная работа 2

Методы количественного анализа

Сущность гравиметрического анализа и границы его применения.

Цель: Сформировать умения и навыки по выполнению гравиметрического анализа и проведению расчетов в весовом методе.

Задачи: Приобрести навыки работы с аналитическими весами, овладеть техникой декантации и фильтрования, познакомиться с техникой проведения озоления, научиться проводить расчеты в гравиметрическом анализе.

Теоретические основы метода: Сущность гравиметрического весового анализа заключается в том, что анализируемое вещество переводят в раствор, после чего определяемый элемент осаждают в виде какого-либо трудно растворимого соединения (или выделяют в свободном состоянии). Выпавший осадок отделяют фильтрованием, тщательно промывают, прокаливают (или высушивают) и точно взвешивают на аналитических весах. По весу осадка и его формуле рассчитывают содержание в нем определяемого элемента в процентах от навески. Весовым Методом определяют кристаллизационную воду в солях, гигроскопическую воду в почве, многие элементы в минералах и т.д.

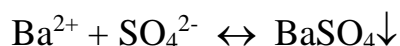
В ходе анализа различают следующие операции:

1. Отбор средней пробы вещества и подготовка ее к анализу;
2. Взятие навески;
3. Растворение;
4. Осаждение определяемого элемента (с пробой на полноту осаждения);
5. Фильтрование;
6. Промывание осадка (с пробой на полноту промывания).
7. Высушивание и прокаливание осадка;
8. Взвешивание;
9. Вычисление результатов анализа.

Лабораторная работа

“Определение содержания бария в хлориде бария”

Навеску образца, содержащего некоторое количество $\text{BaCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, растворяют в воде, осаждают ион бария в виде сульфата BaSO_4 и по массе последнего вычисляют результат. Реакция осаждения протекает по уравнению:



Сульфат бария удовлетворяет большинству требований, предъявляемых к осадкам; он малорастворим ($\text{PPBaSO}_4 = 1,1 \cdot 10^{-10}$), устойчив на воздухе, его состав строго соответствует формуле.

В качестве осадителя используют серную кислоту. Сульфат бария образует очень мелкие кристаллы, проходящие через порода фильтра. Поэтому в ходе анализа создают условия, обеспечивающие получение крупных кристаллов.

Перед началом определения тщательно моют посуду, прокаливают тигель до постоянной массы.

Взятие навески и ее растворение Получите у лаборанта задачу для определения содержания ионов Ba^{2+} .

Осаждение К полученному раствору хлорида бария прибавьте 5 мл 0,2н раствора HCl , нагревайте на плитке (на асбестовой сетке) почти до кипения (кипение недопустимо, так как возможно разбрызгивание и будут потери Ba^{2+}). Параллельно в другом стакане (или колбе) нагревайте до кипения 15 мл 0,2 н. H_2SO_4 . Затем горячий раствор серной кислоты очень медленно, по каплям, при непрерывном перемешивании палочкой приливайте к горячему раствору $BaCl_2$. Старайтесь не касаться палочкой дна и стенок стакана при перемешивании, так как осадок плотно прилипнет к стеклу, Поэтому, не вынимая палочку из стакана, поставьте стакан с жидкостью и осадком на горячую водяную баню, дайте им отстояться.

Когда раствор над осадком станет прозрачным, сделайте пробу на полноту осаждения: по стенке стакана прибавьте к раствору 2-3 капли H_2SO_4 . Если не появится муть, то сульфат бария больше не образуется и полнота осаждения ионов Ba^{2+} достигнута. В обратном случае еще добавьте в стакан горячего раствора H_2SO_4 , хорошо перемешайте и дайте отстояться.

Когда полнота осаждения ионов Ba^{2+} будет достигнута, не вынимая палочку, накройте стакан листом бумаги и оставьте на один час для созревания осадка при температуре 60 - 70° С.

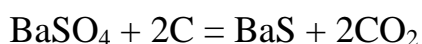
Фильтрование и промывание осадка Возьмите беззольный фильтр "синяя лента", подгоните его к воронке, поместите воронку в кольцо штатива, поставьте под воронку чистый стакан, чтобы конец воронки касался стенки стакана. Затем осторожно по стеклянной палочке декантируйте (сливайте) прозрачную жидкость с осадка на фильтр. (Следует помнить, что прежде чем вливать новую порцию жидкости на фильтр, надо дать стечь до конца предыдущей). Одновременно приготовьте промывную жидкость. В промывалке в 200-300 мл дистиллированной воды прибавьте 8-10 капель 0,2н H_2SO_4 .

Декантировав всю жидкость с осадка, приступайте к его промыванию. Для этого налейте в стакан 15-20 мл промывной жидкости, перемешайте палочкой содержимое стакана, дайте осадку отстояться и декантируйте жидкость на фильтр. Промывание повторите несколько раз до полного удаления ионов Cl^- , т.е. пока собранная в пробирку порция фильтрата не будет давать осадка $AgCl$ (в присутствии $AgNO_3$). Отмыв осадок от примесей Cl^- , количественно (без потерь) перенесете его на фильтр. (Это самый ответственный момент в работе). Для этого осадок размешайте в небольшом количестве промывной жидкости. Полученную суспензию осторожно по

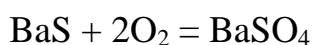
палочке слейте на фильтр. Обмывая стакан из промывалки маленькими порциями промывной жидкости и сливая ее вместе с частицами осадка на фильтр, старайтесь осадок полней перенести на фильтр. В конце все приставшие к стенке стакана частицы осадка снимайте сложенным кусочком беззольного фильтра, передвигая последний внутрь стакана стеклянной палочкой. Другим кусочком фильтра оботрите палочку и поместите оба кусочка на фильтр. Убедившись, что частиц осадка ни в стакане, ни на палочке не осталось, приступайте к промыванию осадка на фильтре. Последнее удобнее всего делать с помощью промывалки. Струю жидкости из промывалки во избежание разбрызгивания нужно направлять не на центр осадка, а на боковую его поверхность, смывая частицы осадка в самый низ фильтра. Как и в случае декантации, новую порцию жидкости можно вливать тогда, когда предыдущая жидкость стекла полностью. На фильтре осадок промойте дистиллированной водой несколько раз до полного удаления ионов SO_4^{2-} . Промывание прекращайте, когда собранная в пробирку порция фильтрата перестанет давать осадок сульфата бария при добавлении хлорида бария.

Высушивание и прокаливание осадка Воронку с осадком накройте листом фильтровальной бумаги и поместите в сушильный шкаф ($t^\circ = 100-150^\circ$). Подсохший фильтр сверните, положите в прокаленный до постоянной массы тигель и поставьте в муфельную печь, прокаливая в ней 30-35 минут. Затем тиглю с осадком дайте остыть в эксикаторе, взвесьте его на аналитических весах. Прокаливание (по 10-15 минут) и взвешивание повторите несколько раз до получения постоянной массы.

При прокаливании с фильтром сульфат бария частично восстанавливается углем до сульфида:



Однако BaS снова окисляется кислородом воздуха:



Вычисления Результаты всех взвешиваний записывают в лабораторный журнал. Форма записи:

1. Постоянная масса тигля
2. Масса тигля с BaSO_4 после первого взвешивания
3. Масса тигля с BaSO_4 после второго взвешивания
4. Постоянная масса тигля с BaSO_4
5. Масса BaSO_4

Для определения бария путем взвешивания BaSO_4 фактор пересчета равен:

$$\phi = \frac{A_{\text{Ba}^{2+}}}{A_{\text{BaSO}_4}} = \frac{137,4}{233,4} = 0,5885$$

$$\alpha Ba^{2+} = \phi \frac{Ba^{2+}}{BaSO_4} \bullet mBaSO_4$$

Лабораторная работа 3 Титриметрические методы анализа

Метод кислотно-основного титрования (метод нейтрализации)

Цель: Приобрести навыки работы с мерной посудой; научиться проводить расчеты в титриметрическом анализе; готовить и стандартизировать растворы соляной кислоты и гидроксида натрия определенной концентрации, выполнять аналитические задачи; уметь выбрать метод титриметрического анализа при исследованиях.

Задачи: Сформировать умения и навыки по выполнению анализа растворов кислот, щелочей и гидролизующихся солей методом кислотно-щелочного титрования.

Лабораторная работа № 1

"Установление титра и нормальности рабочего раствора соляной кислоты по стандартному раствору натрия тетрабората"

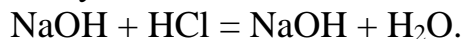
Оборудование: бюретка, пипетки на 10 мл, мерный цилиндр, градуированные пипетки, колбы для титрования, воронки.

Реактивы: стандартные растворы $Na_2B_4O_7$, рабочий раствор HCl , $NaOH$, исследуемые растворы HCl , уксусной кислоты, индикаторы.

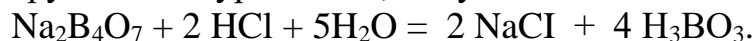
При растворении в воде бура сильно гидролизуетея по аниону с образованием слабой борной кислоты:



При титровании соляной кислотой равновесие гидролиза смещается практически нацело вправо, т.к. щелочь, выделяющаяся при гидролизе, нейтрализуется кислотой:



Суммируя эти два уравнения, получаем:



2) Выбор индикатора: раствор в точке эквивалентности содержит $NaCl$ и свободную H_3BO_3 , которая обуславливает слабокислотную реакцию среды. Поэтому титрование необходимо выполнять в присутствии метилоранжа (см. таблицу).

3) Порядок титрования:

а) выливают из бюретки дистиллированную воду, ополаскивают ее изнутри приготовленным раствором HCl и заполняют до нулевой отметки.

Следят за тем, чтобы в носике бюретки не было пузырьков воздуха. Бюретку устанавливают в штативе строго вертикально;

б) готовят пробы раствора натрия тетрабората для титрования. Из общей лабораторной склянки в чистую сухую колбу переносят около 50 мл раствора. Для ополаскивания аналитической пипетки ее заполняют раствором, который затем сливают. Подготовленной таким образом пипеткой переносят по 10 мл раствора в каждую из трех конических колб для титрования. В каждую колбу добавляют по 1-2 капли метилоранжа;

в) титруют раствор натрия тетрабората раствором HCl из бюретки. Первое титрование носит ориентировочный характер. Добавляя небольшими порциями из бюретки титрант, постоянно перемешивают содержимое колбы. Титрование заканчивают, когда от 1 капли титранта произойдет изменение окраски из желтой в оранжевую. Второе и последующие титрования проводят более точно. Сначала в колбу для титрования быстро добавляют титрант в объеме, меньшем на 0,5 мл объема, определенного при ориентировочном титровании. Затем титрант добавляют по каплям, внимательно следя за изменением окраски раствора. Титрование прекращают, когда заметное изменение окраски происходит при добавлении всего одной капли.

Титрование повторяют до тех пор, пока не будет получено три сходящихся, т.е. отличающихся друг от друга не более чем на 0,1 мл, результата. Все результаты заносят в таблицу.

Объем раствора Na ₂ B ₄ O ₇ , мл	Объем раствора HCl, мл	C _H HCl, моль/л	T (HCl), г/мл
10,0			
10,0			
10,0			

г) Объем раствора HCl, пошедший на титрование, находят как среднее арифметическое из 3-х результатов:

$$V(HCl) = \frac{V(1) + V(2) + V(3)}{3}$$

Вычисления нормальности и титра производят с использованием закона эквивалентов:

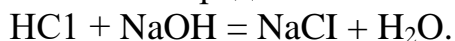
$$C_H(HCl) \times V(HCl) = C_H(Na_2B_4O_7) \times V(Na_2B_4O_7);$$

$$C_H(HCl) = \frac{C_H(Na_2B_4O_7) \times V(Na_2B_4O_7)}{V(HCl)};$$

$$T(\text{HCl}) = \frac{C_{\text{H}}(\text{HCl}) \times M_{\text{Э}}(\text{HCl})}{1000}.$$

"Установление титра и нормальности раствора натрия гидроксида путем титрования рабочим раствором соляной кислоты"

В основе определения лежит реакция:



Заполняем бюретки 0,1 н. рабочим раствором HCl. Отмеряем в колбы для титрования пипеткой по 10 мл раствора NaOH, нормальная концентрация которого составляет приблизительно 0,1н., и добавляем по 1-2 капли фенолфталеина. Титрование ведется до того момента, пока раствор в колбе не обесцветится от одной капли титранта и бледно-розовая окраска не появится снова в течение 30 секунд.

Результаты титрования заносятся в таблицу.

Объем раствора NaOH, мл	Объем раствора HCl, мл	$C_{\text{H}}(\text{NaOH})$, моль/л	$T(\text{NaOH})$, г/мл
10,0			
10,0			
10,0			

"Определение массы KOH в исследуемом растворе"

Получите у лаборанта исследуемый раствор KOH в мерной колбе на 50 мл. Доведите объем в колбе до метки, приливая дистиллированную воду; перемешайте раствор, закрыв колбу пробкой. Используя аналитическую пипетку, перенесите в каждую колбу для титрования по 10 мл исследуемого раствора и добавьте по 1-2 капли фенолфталеина. Титрование исследуемого раствора выполняется рабочим раствором соляной кислоты. Результаты титрования занесите в таблицу.

Объем раствора KOH, мл	Объем раствора HCl, мл	$C_{\text{H}}(\text{KOH})$, моль/л	$T(\text{NaOH})$, г/мл	$m(\text{KOH})$, г
10,0				
10,0				
10,0				

Массу KOH в исследуемом растворе рассчитывают по формуле:

$m(\text{KOH}) = T(\text{KOH}) \cdot V(\text{KOH})$, где $V = 50$ мл

"Определение массы уксусной кислоты в растворе"

Получите у лаборанта исследуемый раствор CH_3COOH в мерной колбе на 50 мл и доведите объем до метки дистиллированной водой. При помощи аналитической пипетки перенесите в три колбы для титрования по 10 мл исследуемого раствора и добавьте 1-2 капли фенолфталеина. Титруйте раствор уксусной кислоты рабочим раствором гидроксида натрия. Титрование выполняется до того момента, когда от одной капли титранта раствор в колбе окрашивается в бледно-розовый цвет и окраска не исчезает в течение 30 секунд. Результаты титрования заносятся в таблицу.

Объем раствора CH_3COOH , мл	Объем раствора NaOH , мл	$C_n(\text{CH}_3\text{COOH})$ Моль/л	$T(\text{CH}_3\text{COOH})$ г/мл	$m(\text{CH}_3\text{COOH})$ г
10,0				
10,0				
10,0				

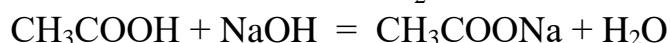
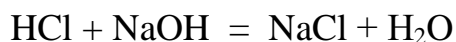
Массу уксусной кислоты в исследуемом растворе рассчитывают по формуле:

$$m(\text{CH}_3\text{COOH}) = T(\text{CH}_3\text{COOH}) \cdot V(\text{CH}_3\text{COOH}),$$

где $V(\text{CH}_3\text{COOH}) = 50$ мл.

"Определение соляной и уксусной кислот при их совместном присутствии в растворе"

Предлагаемый для анализа раствор является моделью желудочного сока. Желудочный сок также является смесью сильной соляной и слабых органических кислот. Соляная и уксусная кислоты могут быть определены раздельно в одном растворе титрованием его щелочью. При титровании будут протекать следующие реакции:



Пока в растворе будет присутствовать соляная кислота, рН раствора будет намного меньше 7 (до 3). Точке эквивалентности первой реакции будет соответствовать значение рН около 3. После нейтрализации соляной кислоты произойдет некоторое скачкообразное увеличение рН, а при дальнейшей нейтрализации щелочью будет наблюдаться второй скачок

титрования, отвечающий нейтрализации уксусной кислоты. Точке эквивалентности второй реакции будет соответствовать значение pH около 9. Для определения первой и второй точки эквивалентности можно использовать два индикатора, один из которых должен изменять окраску в сильноокислой среде (тимоловый синий, метиловый желтый), а второй- в щелочной (фенолфталеин). Очень удобен в этом случае для использования в качестве индикатора тимоловый синий, имеющий две области перехода. В сильноокислой среде (pH 1,2) окраска его красная; при повышении pH до 2,8 она переходит в желтую и остается желтой до pH 8. При дальнейшем увеличении pH окраска раствора переходит в голубую.

Получите у лаборанта исследуемый раствор в мерной колбе на 50 мл и доведите объем раствора до метки дистиллированной водой. При помощи аналитической пипетки отберите в каждую колбу для титрования по 10 мл исследуемого раствора и добавьте по 2-3 капли тимолового синего. В качестве титранта используйте рабочий раствор натрия гидроксида. Титруйте исследуемый раствор до того момента, когда от одной капли титранта произойдет изменение окраски индикатора из красной в желтую. Обозначьте этот объем V_1 (NaOH) и запишите его значение в таблицу. После этого продолжайте титровать раствор до перехода окраски индикатора из желтой в голубую. Запишите показания бюретки, обозначив объем щелочи, пошедший на титрование смеси соляной и уксусной кислот V_g (NaOH). Таким образом выполняются три параллельных титрования.

Расчёты выполняют при помощи следующих формул:

$$C(\text{HCl}) = \frac{C(\text{NaOH}) \times V_g(\text{NaOH})}{10};$$

$$T(\text{HCl}) = \frac{C(\text{HCl}) \times M_{\text{э}}(\text{HCl})}{1000};$$

$$m(\text{HCl}) = T(\text{HCl}) \times 50;$$

$$C_{\text{н}}(\text{CH}_3\text{COOH}) = \frac{C_{\text{н}}(\text{NaOH}) \times (V_2(\text{NaOH}) - V_1(\text{NaOH}))}{10};$$

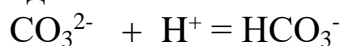
$$T(\text{CH}_3\text{COOH}) = \frac{C_{\text{н}}(\text{CH}_3\text{COOH}) \times M_{\text{э}}(\text{CH}_3\text{COOH})}{1000};$$

$$m(\text{CH}_3\text{COOH}) = T(\text{CH}_3\text{COOH}) \times 50.$$

V исслед р-ра, мл	V ₁ (NaOH), мл	V ₂ (NaOH), мл	m(HCL), г	m (CH ₃ COOH), г
10,0				
10,0				
10,0				

"Определение массы натрия гидроксида и натрия карбоната при их совместном присутствии в растворе"

Растворы щелочей почти всегда содержат карбонаты в виде примесей. Эти вещества могут быть определены раздельно в одном растворе титрованием кислотой. Карбонат-ион представляет собой слабое двухкислотное основание и поэтому последовательно присоединяет два иона водорода:



Точке эквивалентности первой реакции соответствует рН 8,34. При этом получается раствор гидрокарбоната. Если в растворе одновременно присутствовала щелочь, то при данном значении рН она также почти полностью вступает в реакцию. Таким образом, титруя исходный раствор кислотой до рН 8,34, одновременно нейтрализуют щелочь и карбонат превращают в гидрокарбонат. Индикатором в этом титровании может служить фенолфталеин. Дальнейшее добавление кислоты приводит к превращению гидрокарбоната в угольную кислоту. Точке эквивалентности соответствует рН 4. При этом титрование следует вести с индикатором метиловым оранжевым. На основании изложенного можно заключить, что анализ смеси щелочи и карбоната сводится к последовательному титрованию исследуемого раствора кислотой до обесцвечивания фенолфталеина, а затем до перехода желтой окраски метилового оранжевого в розовую.

Получите у лаборанта исследуемый раствор в мерной колбе на 50 мл и доведите объем до метки дистиллированной водой. При помощи аналитической пипетки отберите по 10 мл раствора в колбы для титрования. Добавьте в каждую колбу по 1-2 капли фенолфталеина и титруйте исследуемый раствор рабочим раствором соляной кислоты до исчезновения окраски (розовое окрашивание не должно появляться вновь в течение 30 секунд). Запишите первое показание бюретки V₁ в таблицу 8. Добавьте в колбу по 1-2 капли метилового оранжевого и продолжайте титрование до перехода желтой окраски раствора в розовую. Запишите второе показание бюретки V₂. После этого вновь заполните бюретку кислотой и титруйте следующие пробы до получения воспроизводимых результатов. Результаты всех титрований запишите в таблицу.

Объем исследуемого р-ра, мл	Объем титранта HCL, мл		Масса NaOH, г	Масса Na ₂ CO ₃ , г
	с фенолфталеином	с метиловым оранжевым		
10,0				
10,0				
10,0				

Объем раствора кислоты, затраченный на первое титрование (V_1), эквивалентен содержащейся и в растворе щелочи и половине всего количества карбоната, т. к. ион CO_3^{2-} при этом присоединяет лишь один ион водорода. Объем кислоты, затраченный на второе титрование ($V_2 - V_1$), эквивалентен половине имеющегося количества карбоната, т.к. на этой стадии ион HCO_3^- присоединяет второй протон. На реакцию с карбонатом на каждой стадии затрачиваются равные объемы кислоты. Поэтому всего на титрование карбоната идет объем кислоты $V_3 = 2(V_2 - V_1)$ мл. На нейтрализацию щелочи затрачивается объем кислоты $V_4 = V_2 - V_3$. Рассчитайте V_3 и V_4 по найденным объемам затраченной кислоты, рассчитайте концентрацию анализируемого раствора по каждому веществу.

2.2 Задания к лабораторным работам

2.2.1 Задания к лабораторным работам по аналитической химии

Задания к лабораторной работе № 1 «Реакции и процессы, используемые в аналитической химии»

- 1 Почему NH_4^+ рассматривают с группой s-элементов?
- 2 Какое применение находят в медицине и биологической практике соли K^+ , Na^+ , NH_4^+ ?
- 3 Какими реакциями обнаруживают K^+ , Na^+ , NH_4^+ ?
- 4 Как можно обнаружить при совместном присутствии K^+ и NH_4^+ , K^+ и Na^+ , K^+ , Na^+ и NH_4^+ ?
- 5 Какие специфические реакции используют для обнаружения катионов Ag^+ , Pb^{2+} , Hg_2^{2+} ?
- 6 Какой метод лежит в основе систематического анализа смеси катионов второй аналитической группы?
- 7 Как используется в аналитической химии комплексообразование катионов d-элементов с аммиаком?
- 8 Как можно обнаружить при совместном присутствии катионы I, II аналитических групп?
- 9 Какими реакциями обнаруживают Ca^{2+} , Sr^{2+} , Ba^{2+} ?

- 10 Как обнаружить при совместном присутствии Ca^{2+} , Sr^{2+} , Ba^{2+} ?
- 11 Можно ли обнаружить Ba^{2+} в присутствии Ca^{2+} , Sr^{2+} реакцией с серной кислотой, с $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$?
- 12 Выпадет ли осадок бария сульфата при сливании равных объемов миллимолярных растворов бария хлорида и серной кислоты? $K_s(\text{BaSO}_4) = 1,1 \cdot 10^{-10}$.
- 13 Какими реакциями обнаруживают Al^{3+} , Cr^{3+} , Zn^{2+} , Sn^{2+} , Sn^{4+} , As^{3+} , As^{5+} ?
- 14 Почему при действии аммония сульфида на растворы солей алюминия и хрома (III) образуются осадки $\text{Al}(\text{OH})_3$ и $\text{Cr}(\text{OH})_3$?
- 15 Предложите схему систематического анализа смеси катионов: Al^{3+} , Cr^{3+} , Zn^{2+} , Sn^{2+} .
- 16 Как отделить а) Mg^{2+} от Mn^{2+} , б) Fe^{3+} от Bi^{3+} ?
- 17 Как обнаружить а) Mg^{2+} в присутствии Fe^{3+} , б) Mn^{2+} в присутствии Fe^{2+} ?
- 18 Предложите схему систематического анализа смеси катионов: Fe^{2+} , Fe^{3+} , Mn^{2+} .
- 19 Рассчитайте константу и степень гидролиза в 0,01 М растворе железа (II) хлорида; $K(\text{II})\text{Fe}(\text{OH})_2 = 1,3 \cdot 10^{-4}$.
- 20 На чем основана аналитическая классификация анионов?
- 21 Какие анионы проявляют свойства окислителей? Составьте соответствующие уравнения реакций.
- 22 Какие анионы образуют с катионом серебра осадки, нерастворимые в кислоте?
- 23 Что происходит при действии HCl на осадки солей бария с анионами первой группы?
- 24 Какими реакциями можно обнаружить SO_4^{2-} , SO_3^{2-} , $\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$ при их совместном присутствии?
- 25 Как можно обнаружить Cl^- , Br^- , I^- при их совместном присутствии?
- 26 Как можно обнаружить анионы NO_3^- , NO_2^- , CH_3COO^- ?

Задания к лабораторной работе № 2 «Методы количественного анализа»

1. В чем заключается сущность гравиметрических определений по методу осаждения? По методу отгонки?
2. Когда потеря одного и того же количества осадка скажется на результатах анализа сильнее: при определении фосфора в виде $\text{Mg}_2\text{P}_2\text{O}_7$ или в виде $(\text{NH}_4)\text{PO}_4 \cdot 12\text{MoO}_3$? Сделайте расчет для случая, когда указанная потеря составляет 1 мг весовой формы.
3. Почему кальций осаждают в гравиметрическом анализе действием $(\text{NH}_4)_2\text{C}_2\text{O}_4$, а не $\text{Na}_2\text{C}_2\text{O}_4$? Чем лучше осаждают Ag^+ , раствором NaCl или HCl ?
4. Сформулируйте правило произведения растворимости в точной и приближенной форме. Иллюстрируйте его соответствующими формулами для CaCO_3 .
5. Что такое активность? Коэффициент активности? В каких случаях коэффициент активности можно считать равным единице?

6. Чему равна $a_{\text{Fe}^{3+}}$ и a_{Cl^-} в 0,0083 M растворе FeCl_3 , если $f_{\text{Fe}^{3+}}=0,20$ $f_{\text{Cl}^-}=0,80$?

Ответ: $a_{\text{Fe}^{3+}}=0,0017$ з-ион/л; $a_{\text{Cl}^-}=0,020$ з-ион/л.

6. Что такое ионная сила раствора? Чему равна ионная сила растворов, содержащих в 1 л: а) 0,1 M KCl ; б) 0,1 M K_2SO_4 ; в) 0,1 M MgSO_4 ; г) 0,1 M AlCl_3 ; д) 0,01 M $\text{K}_2\text{SO}_4+0,001$ M $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$?

7. Что такое маскировка? Какое значение она имеет при анализе? От каких факторов зависит возможность маскировки того или иного иона каким-либо маскирующим средством? Какое значение имеет употребление избытка маскирующего средства? В каких случаях величина pH влияет на процессы маскировки? Приведите примеры.

8. Как в большинстве случаев изменяется растворимость осадка с возрастанием избытка осадителя? Всегда ли применимо правило, по которому при осаждении малорастворимых электролитов требуется прибавление полустороннего избытка осадителя?

9. Какие цели преследуют созданием определенных условий при осаждении кристаллических осадков? Каковы эти условия? Какую роль при осаждении играет в данном случае степень пересыщения раствора относительно осаждаемого соединения?

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

11. Что представляют собой коллоидные растворы и почему приходится предупреждать их образование при анализе? Что такое коагуляция? Чем она вызывается?

12. В каких условиях ведут осаждение аморфных осадков?

13. Что такое соосаждение? Чем оно отличается от обычного(химического)осаждения вместе с данным соединением каких-либо посторонних веществ из раствора? Почему при гравиметрическом анализе приходится предупреждать соосаждение?

14. Какое значение имеет соосаждение для определения очень малых количеств (“следов”) различных примесей? В чем заключается сущность осаждения с коллектором?

15. При очень малой концентрации Cu^{2+} -ионов они не осаждаются из раствора при действии H_2S , но если прибавить к раствору какую-либо соль ртути(2) и после этого подействовать сероводородом, то вместе с HgS осаждается и CuS . Какую роль в этом случае играет HgS ?

16. Что такое адсорбция? В чем причина адсорбции? Какие осадки – кристаллические или аморфные – больше адсорбируют на своей поверхности растворенные вещества? Чем это объясняется?

17. Как влияют на адсорбцию: а) температура, б) концентрация адсорбируемых веществ в растворе? В чем проявляется избирательный характер адсорбции? Какие ионы адсорбируются данной кристаллической решеткой лучше других?

18. Зная, что ацетат серебра менее растворим, чем нитрат серебра, укажите, при осаждении какой из этих солей Cl^- - ионом получится более чистый осадок AgCl .

19. В каких случаях приходится прибегать к отделению ионов друг от друга? Почему проведение этой операции при количественном анализе является более трудоемким и сложным, чем при качественном анализе?

20. Укажите важнейшие неорганические осадители, употребляемые при отделении ионов, и приведите примеры их применения. В чем заключаются преимущества органических реагентов перед неорганическими?

21. Что такое внутрикомплексные соли? Приведите примеры. Какие свойства внутрикомплексных солей представляют ценность для анализа? Изменение каких факторов можно влиять на течение процессов разделения ионов путем осаждения их в виде внутрикомплексных солей?

22. Что такое экстрагирование? Как оно применяется для разделения ионов?

23. Как проводится разделение ионов методами адсорбционной и осадочной хроматографии? В чем сущность ионообменной хроматографии? Как она применяется в количественном анализе?

24. Какие другие методы разделения вам известны?

Задания к лабораторной работе № 3 «Титриметрические методы анализа»

Задача 1. Вычислите молярную концентрацию, молярную концентрацию эквивалента, (для условия полной нейтрализации) и моляльность раствора серной кислоты, где $w(\text{H}_2\text{SO}_4) = 20\%$ и $\rho = 1,14$ г/мл. Ответ: $C_M(\text{H}_2\text{SO}_4) = 2,33$ моль/л, $C_N(\text{H}_2\text{SO}_4) = 4,6$ моль/л, $C_m(\text{H}_2\text{SO}_4) = 2,55$ моль/л

Задача 2. Какой объем раствора серной кислоты с массовой долей H_2SO_4 30% ($\rho = 1219$ кг/м³) можно приготовить из 12 кг раствора серной кислоты с массовой долей H_2SO_4 60 % (2 способа). Ответ: 19,7 л.

Задача 3. Какой объем соляной кислоты с массовой долей HCl 38 % ($\rho = 1,19$ г/мл) нужно взять для приготовления 1 л 2н раствора? Определите титр раствора. Ответ: 161,5 мл; $7,3 \cdot 10^{-2}$ г/мл

Задача 4. Для определения содержания бария гидроксида анализируемый раствор перенесли в мерную колбу вместимостью 100 см³ и довели дистиллированной водой до метки. На титрование 5 см³ полученного раствора было затрачено 14,33 см³ раствора HCl с молярной концентрацией 0,105 моль/л. Вычислите массу бария гидроксида в анализируемом растворе. Ответ: 2,574 г.

Задача 5. Сколько граммов H_3PO_4 содержится в растворе, если на титрование его с фенолфталеином затрачено 25,50 мл 0,2000 н раствора NaOH ? Ответ: 0,166 г.

Задача 6. Для определений общей кислотности желудочного сока 5 мл сока оттитровали раствором NaOH с концентрацией 0,095 моль/л в присутствии фенолфталеина. На титрование израсходовано 2,8 мл раствора щелочи. Рассчитайте кислотность анализируемого сока, ммоль/л.

Ответ: 53,2 ммоль/л.

Задача 7. Сколько графов KOH и K_2CO_3 содержит навеска препарата технического едкого кали, если на титрование ее раствора в произвольном объеме воды с фенолфталеином израсходовано 22,40 мл, а с метиловым оранжевым 25,80 мл 0,09500 н раствора HCl?

Ответ: 0,0446 г K_2CO_3 , 0,1013 г KOH.

Задача 8. При титровании 25,00 мл раствора, содержащего смесь Na_2CO_3 и $NaHCO_3$ с фенолфталеином израсходовано 9,46 мл, а с метиловым оранжевым 24,86 мл 0,1200 н. раствора H_2SO_4 . Сколько граммов Na_2CO_3 и $NaHCO_3$ содержится в 250 мл раствора?

Ответ: 1,203 г Na_2CO_3 , 0,5989 г $NaHCO_3$.

1 Какие факторы определяют выбор индикатора при кислотно-основном титровании?

2 Кривые кислотно-основного титрования.

3 Какие стандартные растворы применяются при кислотно-основном титровании?

4. Какую массу дигидрата щавелевой кислоты $H_2C_2O_4 \cdot 2H_2O$ нужно взять, чтобы на ее титрование расходовалось 20 мл 0,1 М раствора NaOH? ($M(H_2C_2O_4 \cdot 2H_2O) = 126$ г/моль).

Ответ: 0,1260 г

5. 9,7770 г концентрированного раствора HNO_3 разбавили водой до 1 л в мерной колбе. На титрование 25,00 мл полученного раствора израсходовано 3,40 мл 0,1040 М раствора NaOH. Определите массовую долю азотной кислоты в ее концентрированном растворе. Ответ: 62,73 г

6. На титрование 20,00 мл раствора HCl с титром, равным 0,001825 г/мл, израсходовано 23,04 мл раствора NaOH. Вычислите молярную концентрацию эквивалента и титр раствора NaOH.

Ответ: 0,04 моль/л; 0,001600 г/мл

7. На титрование 0,2860 г $Na_2CO_3 \cdot 10H_2O$ в присутствии метилового-оранжевого израсходовано 24,10 мл раствора HCl. Рассчитайте молярную концентрацию и титр раствора HCl.

Ответ: 0,08299 моль/л, 0,003029 г/мл.

3 Контроль знаний

3.1 Перечень вопросов к зачету по аналитической химии

1. Аналитические реакции, их чувствительность, специфичность.

2. Дробный и систематический анализ.
3. Кислотные и основные свойства растворителей.
4. Влияние природы растворителя на силу кислот и оснований.
5. Вычисление рН в водных растворах кислот, оснований, солей.
6. Константа равновесия, её связь со значениями окислительно-восстановительных потенциалов.
7. Направление реакций окисления-восстановления.
8. Каталитические реакции. Автокатализ
9. Комплексные соединения и их характеристики.
10. Ступенчатые (последовательные) и общие константы устойчивости.
11. Использование комплексных соединений для обнаружения, маскирования, разделения и концентрирования.
12. Сущность гравиметрического анализа и границы его применения.
13. Прямые и косвенные методы определения.
14. Важнейшие неорганические и органические осадители.
15. Условия образования и растворения осадков.
16. Факторы, определяющие растворимость неорганических и органических веществ.
17. Влияние природы растворителя и температуры на растворимость.
18. Разделение и концентрирование осаждением и соосаждением.
19. Реагенты: групповые, избирательные, специфичные.
20. Осаждение как метод концентрирования.
21. Сущность титриметрического анализа, классификация методов.
22. Кислотно – основное титрование.
23. Окислительно – восстановительное титрование. Перманганатометрия. Основные реакции метода. Рабочие и вспомогательные растворы метода.
24. Комплексонометрическое титрование

3.2 Образец тестовых заданий по дисциплин

Категория Аналитическая химическая реакция (выбор)

::001:: Аналитическая химическая реакция - это реакция, сопровождающаяся изменением окраски раствора
определенным аналитическим эффектом за счет образования продукта реакции, обладающего специфическими свойствами
растворением осадка
образованием осадка

::002:: Микрористаллоскопическая реакция сопровождается образованием

кристаллов характерной формы
кристаллического осадка
мелкокристаллического осадка
окрашенных кристаллов

::003:: Селективность аналитической реакции можно повысить
добавлением щелочи
применяя химически чистые реактивы
варьируя pH раствора
маскируя мешающие ионы

::004:: Специфические аналитические реакции - это реакции
идущие до конца
с помощью которых в данных условиях можно обнаружить только одно
вещество
с помощью которых можно обнаружить все вещества в данных условиях
комплексобразования
осаждения

::005:: Аналитическими сигналами в качественном анализе являются
изменение окраски раствора
образование осадка
точка эквивалентности
исчезновение окраски раствора

::006:: При работе с пробой объемом 0,01 - 0,1 см³ и массой 0,001 - 0,01 г
используют
макрометод
ультрамикрометод
микрометод
полумикрометод

::007:: Требования к качественной аналитической химической реакции
наличие аналитического эффекта
полнота протекания
чувствительность
избирательность

::008:: Повысить чувствительность аналитической химической реакции можно
уменьшив концентрацию реагентов
увеличив концентрации реагентов
применяя аналитическое концентрирование
маскированием посторонних ионов

::009:: Для понижения предела обнаружения используют
разбавление растворов
каталитические реакции
реакции на носителях
абсолютное концентрирование

::010:: Аналитическую химическую реакцию можно сделать избирательной
путем
уменьшения концентрации реагентов
применения маскирующих агентов
относительного концентрирования
экстракции

Категория «Гравиметрия. Весовой анализ»

::001:: При добавлении в раствор одноименных ионов растворимость малорастворимого соединения:

- а) увеличивается
- б) практически не изменяется
- в) изменяется различным образом в зависимости от природы малорастворимого осадка
- г) изменяется различным образом в зависимости количества добавляемых ионов

::002:: При увеличении рН раствора растворимость малорастворимых гидроксидов металлов:

- а) увеличивается
- б) уменьшается
- в) не изменяется
- г) изменяется различным образом в зависимости от природы металла

::003:: При введении в раствор веществ, образующих устойчивые комплексные соединения с одним из ионов осадка, растворимость осадка:

- а) увеличивается
- б) уменьшается
- в) не изменяется
- г) изменяется различным образом в зависимости от природы вводимого вещества

::004:: Критерии выбора осадителя для гравиметрического анализа:

- а) растворимость осадка должна быть наименьшей
- б) растворимость осадка должна быть наибольшей
- в) реакция осаждения должна быть селективной
- г) в результате осаждения должен образовываться окрашенный осадок

::005:: Кристаллические осадки получают, если осаждение вести из:

- а) концентрированного раствора анализируемого вещества разбавленным раствором осадителя
- б) разбавленного раствора анализируемого вещества концентрированным раствором осадителя
- в) горячего разбавленного раствора анализируемого вещества горячим разбавленным раствором осадителя
- г) концентрированного раствора анализируемого вещества концентрированным раствором осадителя

::006:: Наименьшая растворимость веществ (K_S - произведение растворимости):

- а) AgCl $K_S = 1,8 \cdot 10^{-10}$
- б) CaC_2O_4 $K_S = 1,9 \cdot 10^{-9}$
- в) BaSO_4 $K_S = 1,1 \cdot 10^{-10}$
- г) CaCO_3 $K_S = 4,8 \cdot 10^{-9}$

::007:: При промывании осадков одинаковыми объемами дистиллированной воды наибольшие потери за счет его растворимости будут в случае (K_S - произведение растворимости)

- а) PbSO_4 ; $K_S = 1,6 \cdot 10^{-8}$
- б) PbCl_2 ; $K_S = 1,6 \cdot 10^{-5}$
- в) PbCrO_4 ; $K_S = 1,8 \cdot 10^{-14}$
- г) PbS ; $K_S = 2,5 \cdot 10^{-27}$

::008:: При промывании осадков одинаковыми объемами дистиллированной воды наименьшие потери за счет его растворимости будут в случае (K_S - произведение растворимости)

- а) AgCl ; $K_S = 1,8 \cdot 10^{-10}$
- б) CaC_2O_4 ; $K_S = 2,3 \cdot 10^{-9}$
- в) BaSO_4 ; $K_S = 1,1 \cdot 10^{-10}$
- г) $\text{Fe}(\text{OH})_3$; $K_S = 6,3 \cdot 10^{-38}$

::009:: Соответствие между видом формы осаждения вещества и условиями получения осадка:

Форма осаждения

1. Кристаллический осадок

Условия осаждения

- а) Действие разбавленным горячим раствором осадителя на концентрированный горячий раствор анализируемого вещества
- б) Действие горячим концентрированным раствором осадителя на горячий разбавленный раствор анализируемого вещества

2. Аморфный осадок

в) Действие горячим разбавленным раствором осадителя на горячий разбавленный раствор анализируемого вещества

г) Действие горячим концентрированным раствором осадителя на горячий концентрированный раствор анализируемого вещества

::010:: Гравиметрическая форма должна удовлетворять следующим требованиям:

а) иметь точный постоянный стехиометрический состав

б) иметь интенсивную окраску

в) иметь возможно большую молекулярную массу

г) иметь возможно меньшую молекулярную массу

4 Вспомогательный раздел

4.1 Учебная программа дисциплины «Общая и аналитическая химия»

Учреждение образования

«Гомельский государственный университет имени Франциска Скорины»

УТВЕРЖДАЮ

Ректор
ГГУ имени Ф. Скорины

_____ С.А. Хахомов
(подпись)

_____ (дата утверждения)
Регистрационный № УД-_____/уч.

ОБЩЕПРОФЕССИОНАЛЬНЫЙ МОДУЛЬ:

ОБЩАЯ И АНАЛИТИЧЕСКАЯ ХИМИЯ

Учебная программа учреждения высшего образования

по учебной дисциплине для специальности

6-05-0821-01 Лесное хозяйство

2025

Составили: Пантелеева С.М., к.х.н.
Хаданович А.В к.х.н.,

ПОЯСНИТЕЛЬНАЯ ЗАПИСКА

На современном этапе перед высшей школой стоит задача повышения уровня подготовки специалистов по фундаментальным наукам, к числу которых относится общая и аналитическая химия, которая является дисциплиной государственного компонента общепрофессионального модуля. Данная дисциплина служит теоретическим фундаментом для успешного усвоения специальных дисциплин современной науки и техники.

Целью дисциплины государственного компонента общепрофессионального модуля «Общая и аналитическая химия» является формирование мировоззрения студента и развитие логического мышления, овладение химическими знаниями будущими инженерами для использования новых материалов, повышения надежности современной техники и решения экологических проблем.

Задачами дисциплины является ознакомление студентами со свойствами определенных материалов, овладение основными формами применения химических законов в современном лесном хозяйстве.

В результате изучения дисциплины «Общая и аналитическая химия» *студент должен знать:*

- основные законы и понятия химии;
- основные классы химических соединений и их свойства;
- критерии осуществимости химических реакций;
- методы качественного и количественного анализа;
- свойства s, p, d элементов;
- коррозию металлов, электролиз, химические источники тока;
- строение атома, молекул и типы химических связей.

уметь:

- составлять уравнения химических реакций;
- производить стехиометрические и термодинамические расчеты;
- приготавливать растворы заданных концентраций;
- анализировать состав и свойства химических соединений;
- применять, и использовать химические законы и свойства элементов в практической деятельности;
- рассчитывать термодинамические характеристики химических процессов.

Основные компетенции, которые должны быть сформированы у студентов: применять базовые теоретические и практические навыки для решения теоретических и практических задач в области создания и совершенствования инновационных технологий в отрасли.

Дисциплина государственного компонента общепрофессионального модуля «Общая и аналитическая химия» изучается студентами 1 курса специальности 6-05-0821-01 «Лесное хозяйство» в объёме: общее количество часов – 228 (6 зач. ед.); аудиторное количество часов – 112, из них: лекции –

64 (в том числе УСП – 10 ч.), лабораторные занятия – 48. Форма отчётности – экзамен – 1 семестр, зачет – 2 семестр.

Дисциплина государственного компонента общепрофессионального модуля «Общая и аналитическая химия» изучается студентами 1 курса специальности 6-05-0821-01 «Лесное хозяйство» заочной формы обучения в объёме: общее количество часов – 228 (6 зач. ед., из них: 2 семестр – 3 зач. ед., 3 семестр – 3 зач. ед.); аудиторное количество часов – 28, из них: лекции – 12, лабораторные занятия – 16. Форма отчётности – экзамен – 2 семестр, зачет – 3 семестр.

Дисциплина государственного компонента общепрофессионального модуля «Общая и аналитическая химия» изучается студентами 1 курса специальности 6-05-0821-01 «Лесное хозяйство» заочной формы обучения на основе среднего специального образования в объёме: общее количество часов – 228 (6 зач. ед., из них: 2 семестр – 3 зач. ед., 3 семестр – 3 зач. ед.); аудиторное количество часов – 28, из них: лекции – 16, лабораторные занятия – 12. Форма отчётности – экзамен – 2 семестр, зачет – 3 семестр.

СОДЕРЖАНИЕ УЧЕБНОГО МАТЕРИАЛА

ВВЕДЕНИЕ

Место химии в системе наук. Химия как раздел естествознания - наука о веществах и их превращениях. Значение химии в формировании мировоззрения в изучении природы и развитии техники. Химия и охрана окружающей среды. Значение химических знаний для инженеров лесного хозяйства.

Материя и движение. Понятие о веществе и поле как конкретных формах существования материи. Химическая форма движения. Основные законы и понятия химии. Стехиометрические законы в свете атомно-молекулярного учения. Классификация неорганических соединений, типы химических реакций.

РАЗДЕЛ 3 АНАЛИТИЧЕСКАЯ ХИМИЯ

ВВЕДЕНИЕ

Предмет аналитической химии. Значение аналитической химии. Классификация методов аналитической химии.

Тема 3.1 Качественный анализ

Основные понятия качественного анализа. Обнаружение отдельных элементов. Анализ мокрым и сухим путем. Химические, физические и физико-химические методы анализа. Макро-, полумикро- и микрометоды. Капельный анализ. Микрористаллоскопический анализ. Методы анализа, основанные на нагревании и сплавлении веществ.

Характеристика качественных реакций и условия их выполнения. Аналитические реакции. Специфичность и чувствительность реакций. Способы повышения чувствительности реакций.

Реактивы. Лабораторное оборудование, приборы и посуда, применяемые в качественном анализе. Техника и правила работы в лаборатории аналитической химии.

Тема 3.2 Анализ катионов

Дробный и систематический анализ. Аналитические классификации катионов.

Первая аналитическая группа катионов. Общая характеристика катионов первой группы. Обнаружение ионов NH_4^+ , Na^+ , K^+ , Mg^{2+} . Ход анализа смеси катионов первой аналитической группы.

Вторая аналитическая группа катионов. Общая характеристика катионов второй группы. Действие группового реагента. Реакции катионов Ba^{2+} , Ca^{2+} . Ход анализа смеси катионов второй и первой аналитических групп.

Третья аналитическая группа катионов. Общая характеристика катионов третьей группы. Действие группового реагента. Реакции катионов алюминия

Al^{3+} , Cr^{3+} , Fe^{3+} , Fe^{2+} , Mn^{2+} , Zn^{2+} . Ход анализа смеси катионов третьей, второй и первой аналитических групп.

Четвертая - шестая аналитические группы катионов.

Тема 3.3 Анализ анионов

Аналитические классификации анионов. Групповые реагенты на анионы.

Первая аналитическая группа анионов. Общая характеристика первой группы анионов. Реакции анионов SO_4^{2-} , CO_3^{2-} , PO_4^{3-} .

Вторая аналитическая группа анионов. Характеристика второй группы анионов. Реакции анионов Cl^- , Br^- , I^- .

Третья аналитическая группа анионов. Характеристика третьей группы анионов. Реакции анионов NO_3^- , NO_2^- .

Тема 3.4 Количественный анализ. Раствор как среда для выполнения аналитических реакций

Активность, коэффициент активности, ионная сила раствора.

Основные типы равновесий в количественном анализе. Равновесие в системе осадок-раствор. Влияние различных факторов на растворимость осадков.

Тема 3.5 Гравиметрический анализ

Классификация гравиметрических методов анализа: методы осаждения, прямые и косвенные методы отгонки. Общая схема аналитического определения по методу осаждения. Требования к осаждаемой и гравиметрической формам. Требования к осадителю. Выбор осадителя и расчет количества его. Кристаллические и аморфные осадки. Механизм их образования. Оптимальные условия получения кристаллических и аморфных осадков.

Виды загрязнений осадков. Совместное осаждение, соосаждение, послеосаждение.

Расчет результатов гравиметрического анализа. Аналитические возможности, достоинства и недостатки гравиметрического метода анализа.

Тема 3.6 Титриметрические методы анализа

Сущность титриметрии, основная операция метода. Точная мерная посуда, используемая в титриметрии.

Фиксирование конечной точки титрования. Закон эквивалентов. Способы выражения концентрации растворов, используемые в титриметрии.

Растворы в титриметрии. Приготовление первичных и вторичных стандартных растворов. Установочные вещества, требования к ним.

Требования к реакциям, которые используются в титриметрическом анализе. Способы титрования: прямое, обратное, титрование заместителя. Приемы проведения титрования (пипетирования и отдельных навесок).

Тема 3.7 Метод кислотно-основного титрования

Кислотно-основное равновесие. Равновесия в водных растворах кислот, оснований и амфолитов. Расчет pH протолитических систем на основе теории

Бренстеда-Лоури. Буферные растворы, их состав, свойства, расчет pH буферных смесей, применение их в химическом анализе.

Рабочие растворы метода кислотно-основного титрования, их приготовление и хранение.

Кислотно-основные индикаторы, требования к ним. Основные количественные характеристики индикаторов: интервал перехода, показатель титрования. Правило выбора индикатора.

Кривые кислотно-основного титрования. Скачок кривой титрования. Факторы, влияющие на величину скачка кислотно-основного титрования.

Общий подход к расчету кривых кислотно-основного титрования. Кривые титрования сильных и слабых кислот основаниями, сильных и слабых оснований кислотами. Возможности титрования солей.

Тема 3.8 Метод окислительно-восстановительного титрования

Окислительно-восстановительное равновесие. Окислительно-восстановительные потенциалы. Влияние разных факторов на величину окислительно-восстановительного потенциала. Направление ОВР, изменение направления. Константы равновесия ОВР.

Классификация методов окислительно-восстановительного титрования. Особенности титрантов в окислительно-восстановительном титровании. Расчет факторов эквивалентности веществ, участвующих в ОВР.

Требования к окислительно-восстановительным реакциям (ОВР), которые применяются в титриметрическом методе анализа. Общий подход к расчету кривых окислительно-восстановительного титрования. Факторы, влияющие на величину скачка.

Способы фиксирования конечной точки при окислительно-восстановительном титровании. Безиндикаторное титрование. Специфические индикаторы, окислительно-восстановительные индикаторы. Правило выбора индикатора.

Тема 3.9 Перманганатометрия. Иодометрия.

Основные реакции метода перманганатометрии. Рабочие и вспомогательные растворы метода, особенности приготовления и хранения. Фиксирование конечной точки титрования в перманганатометрии. Условия проведения перманганатометрических определений. Аналитические возможности перманганатометрического метода анализа.

Основные реакции иодометрического метода. Рабочие и вспомогательные растворы метода, особенности приготовления и хранения. Фиксирование конечной точки титрования в иодометрии. Условия проведения иодометрических определений. Аналитические возможности метода.

Тема 3.10 Комплексометрическое титрование

Комплексообразование. Основные характеристики комплексных соединений. Полидентатные лиганды, хелатные комплексы, хелатный эффект. Особенности хелатов, хелатный эффект.

Рабочие растворы метода комплексометрического титрования. Комплексоны, их строение и свойства. Реакции взаимодействия комплексонов с ионами металлов, их стехиометрия.

Способы фиксирования конечной точки титрования в комплексометрии. Условия проведения комплексометрических определений. Кривые комплексометрического титрования. Факторы, влияющие на величину скачка. Аналитические возможности комплексометрического метода.

Тема 3.11 Комплексометрическое титрование

Реакции взаимодействия комплексонов с ионами металлов, их стехиометрия. Способы фиксирования конечной точки титрования в комплексометрии. Условия проведения комплексометрических определений.