

Московский государственный университет имени М.В. Ломоносова
Химический факультет



Кафедра аналитической химии

Утверждено методической комиссией
кафедры аналитической химии

А.В.Иванов

**МЕТОДИЧЕСКОЕ РУКОВОДСТВО
ПО КАЧЕСТВЕННОМУ И КОЛИЧЕСТВЕННОМУ
АНАЛИЗУ
ДЛЯ СТУДЕНТОВ 2 КУРСА ГЕОГРАФИЧЕСКОГО
ФАКУЛЬТЕТА**

**Под редакцией
профессора В.М.Иванова**

Москва 2001

Введение

Методическое руководство предназначено в качестве пособия к практическим занятиям по курсу "Качественный и количественный анализ" для студентов 2 курса географического факультета, специализирующихся на кафедре географии почв. Программа дисциплины "Качественный и количественный анализ для географического факультета МГУ" ставит целью изучение теоретических основ химических (титриметрических и гравиметрических) и инструментальных (спектроскопических и электрохимических) методов анализа и ознакомление с возможностями их практического применения. Методическое руководство состоит из трех частей, первая включает календарный план лекций и практических занятий и вопросы к коллоквиумам. Приведена шкала рейтинговой оценки знаний по позициям, предусмотренным учебным планом. Вторая часть содержит методики проведения качественных реакций отдельных катионов и анионов, третья - "Количественный анализ" - включает методики гравиметрического и титриметрического определения ряда элементов в чистых растворах и в реальных объектах. Кратко изложены теоретические основы методов. Все предлагаемые методики проверены лаборантами и инженерами кафедры аналитической химии химического факультета МГУ.

Первая часть пособия составлена при участии профессора, д.х.н. Т.Н.Шеховцовой.

Замечания и пожелания преподавателей и студентов будут восприняты автором с глубокой благодарностью.

I. ПРОГРАММА КУРСА

Календарный план занятий включает 14 лекций, 16 практических занятий, 3 рубежные контрольные работы (в лекционные часы) и 3 коллоквиума. По окончании семестра предусмотрен экзамен.

План лекций и контрольных работ

Лекция 1	Предмет и методы аналитической химии. Химическое равновесие. Факторы, влияющие на химическое равновесие. Константы равновесия.
Лекция 2	Кислотно-основное равновесие.
Лекция 3	Расчет pH в различных системах
Лекция 4	Химическое равновесие в гетерогенной системе.
Лекция 5	Расчет условий растворения и осаждения осадков. Расчет произведения растворимости по данным о растворимости.

I рубежная контрольная работа "Кислотно-основное равновесие и равновесие в гетерогенной системе".

Лекция 6	Реакции комплексообразования. Комплексные соединения.
Лекция 7	Органические реагенты в аналитической химии.
Лекция 8	Равновесие в окислительно-восстановительных реакциях. Расчет окислительно-восстановительных потенциалов. Направление реакций окисления-восстановления.
Лекция 9	Гравиметрический метод анализа

II рубежная контрольная работа "Окислительно-восстановительные реакции и реакции комплексообразования".

Лекция 10	Титриметрические методы анализа, их применение. Кислотно-основное титрование.
Лекция 11	Комплексонометрическое и окислительно-восстановительное титрование.
Лекция 12	Метрологические основы аналитической химии. Статистическая обработка результатов анализа.

III рубежная контрольная работа "Титриметрические методы анализа, метрологические основы аналитической химии".

Лекция 13	Введение в спектроскопические методы анализа.
Лекция 14.	Введение в электрохимические методы анализа.

План практических занятий

Занятие 1	Вводная беседа по качественному анализу. Качественные реакции катионов I-III групп: K^+ , Na^+ , NH_4^+ , Mg^{2+} , Ba^{2+} , Ca^{2+} , Pb^{2+} и анионов: SO_4^{2-} , CO_3^{2-} , Cl^- , NO_3^- , PO_4^{3-}
Занятие 2	Качественные реакции катионов IV - VI групп: Al^{3+} , Cr^{3+} , Zn^{2+} , Fe^{2+} , Fe^{3+} , Mn^{2+} , Co^{2+} , Ni^{2+} , Cd^{2+} , Cu^{2+} . Домашнее задание: расчет констант равновесия.
Занятие 3	Разделение смеси катионов методом бумажной хроматографии. Беседа по схемам качественного анализа. Домашнее задание: расчет pH в растворах кислот, оснований, амфолитов и в буферных смесях.
Занятие 4	Контрольное задание №1: анализ смеси катионов I-VI групп и анионов (раствор). Домашнее задание: расчет растворимости малорастворимых соединений, образование осадков.
Занятия 5, 6	Контрольное задание №2: анализ твердой смеси катионов и анионов или природного объекта.
Занятие 7	Коллоквиум №1: Химическое равновесие. Кислотно-основное равновесие. Равновесие в гетерогенной системе.
Занятия 8-10	Вводная беседа по гравиметрии. Контрольное задание №3: определение сульфат-ионов в смеси сульфата натрия и хлорида натрия. Домашнее задание: реакции комплексообразования; расчет окислительно-восстановительных потенциалов.
Занятие 11	Вводная беседа по кислотно-основному титрованию. Приготовление растворов - первичного стандартного раствора карбоната натрия (Na_2CO_3) и вторичных стандартных растворов - хлороводородной кислоты (HCl) и гидроксида натрия (NaOH). Стандартизация HCl и NaOH.
Занятие 12	Контрольное задание №4: определение HCl. Домашнее задание: построение кривых титрования.
Занятие 13	Вводная беседа по комплексонометрическому титрованию. Контрольное задание №5 - комплексонометрическое определение кальция и магния при совместном присутствии.
Занятие 14	Коллоквиум №2. Реакции комплексообразования. Органические реагенты. Кислотно-основное и комплексонометрическое титрование.

Занятие 15	Вводная беседа по окислительно-восстановительному равновесию и титрованию. Приготовление первичного стандартного раствора дихромата калия ($K_2Cr_2O_7$) или щавелевой кислоты ($H_2C_2O_4$) и вторичного стандартного раствора перманганата калия ($KMnO_4$). Контрольное задание №6: определение железа или окисляемости воды
Занятие 16	Вводная беседа по методу пламенной фотометрии. Определение калия и натрия. Коллоквиум №3. Окислительно-восстановительные реакции. Практическое применение в титриметрии. Инструментальные методы анализа.

Программа коллоквиумов

Коллоквиум № 1.

Химическое равновесие. Кислотно-основное равновесие. Равновесие в гетерогенной системе.

Химическое равновесие в гомогенной системе. Основные его типы: кислотно-основное, равновесия комплексообразования и окисления-восстановления. Факторы, влияющие на химическое равновесие: концентрации реагирующих веществ, природа растворителя, ионная сила раствора, температура. Активность и коэффициент активности. Общая и равновесная концентрации. Конкурирующие реакции, коэффициент конкурирующей реакции. Термодинамическая, реальная и условная константы равновесия.

Кислотно-основное равновесие. Современные представления о кислотах и основаниях. Основные положения теории Бренстеда-Лоури. Кислотно-основные сопряженные пары. Влияние природы растворителя на силу кислот и оснований. Константа автопротолиза. Нивелирующий и дифференцирующий эффекты растворителя. Буферные растворы. Расчет pH водных растворов сильных и слабых кислот и оснований, амфолитов, буферных растворов.

Химическое равновесие в гетерогенной системе. Основные типы химического равновесия в гетерогенной системе: жидкость-твердая фаза (раствор-осадок), жидкость-жидкость. Константа равновесия реакции осаждения-растворения (произведение растворимости). Термодинамическая, реальная и условная константы равновесия. Условия осаждения и растворения осадков. Расчет растворимости осадков в различных условиях.

Коллоквиум №2.

Реакции комплексообразования. Органические реагенты.

Кислотно-основное и комплексометрическое титрование.

Комплексные соединения и органические реагенты. Типы и свойства комплексных соединений, используемых в аналитической химии. Ступенчатое комплексообразование. Термодинамическая и кинетическая устойчивость комплексных соединений. Влияние комплексообразования на растворимость соединений и окислительно-восстановительный потенциал системы. Теоретические основы взаимодействия органических реагентов с неорганическими ионами. Функционально-аналитические группы. Теория аналогий взаимодействия ионов металлов с неорганическими реагентами типа H_2O , NH_3 , H_2S и кислород-, азот-, серосодержащими органическими реагентами. Хелаты, внутриклеточные соединения. Использование комплексных соединений в анализе для обнаружения, разделения, маскирования и определения ионов.

Титриметрические методы анализа. Способы титрования: прямое, обратное, вытеснительное, косвенное. Кислотно-основное титрование. Требования, предъявляемые к реакциям в кислотно-основном титровании. Кривые титрования, точка эквивалентности, конечная точка титрования. Индикаторы. Первичные и вторичные стандарты, рабочие растворы. Построение кривых титрования, выбор индикатора, погрешность титрования. Примеры практического применения кислотно-основного титрования - определение HCl , NaOH , Na_2CO_3 .

Комплексометрическое титрование. Требования к реакциям комплексообразования, применяемым в титриметрии. Применение аминополикарбоновых кислот. Металлохромные индикаторы и требования к ним. Построение кривых титрования.

Коллоквиум №3.

Окислительно-восстановительные реакции.

Практическое применение в титриметрии. Инструментальные методы анализа.

Окислительно-восстановительные реакции. Обратимые окислительно-восстановительные системы и их потенциалы. Равновесный электродный потенциал. Уравнение Нернста. Стандартные и формальные окислительно-восстановительные потенциалы. Влияние различных факторов на формальный потенциал: рН раствора, ионной силы раствора, процессов комплексообразования

и образования осадков, концентрации комплексообразующих веществ и осадителей. Константа равновесия окислительно-восстановительных реакций и направление реакций окисления-восстановления.

Окислительно-восстановительное титрование. Построение кривых титрования. Способы фиксирования конечной точки титрования в окислительно-восстановительном титровании. Методы: перманганатометрический, иодометрический, дихроматометрический.

Спектроскопические методы анализа. Основные характеристики электромагнитного излучения (длина волны, частота, волновое число, интенсивность). Спектры атомов. Методы атомно-эмиссионной и атомно-абсорбционной спектроскопии. Спектры молекул. Закон Бугера-Ламберта-Бера. Способы определения концентрации веществ. Спектрофотометрический и люминесцентный методы.

Электрохимические методы. Электрохимическая ячейка, индикаторный электрод и электрод сравнения. Ионометрия, потенциометрическое титрование. Кулонометрия: прямая и кулонометрическое титрование; закон Фарадея. Классическая вольтамперометрия. Кондуктометрия: прямая и кондуктометрическое титрование, возможности контроля в потоке.

Литература

1. Основы аналитической химии. В 2-х тт. П/ред. Ю.А.Золотова. М.: Высш. школа, 2000.
2. Основы аналитической химии. Практическое руководство. П/ред. Ю.А.Золотова. М.: Высш. школа, 2001.
3. Методы обнаружения и разделения элементов. Практическое руководство. П/ред. И.П.Алимарина. М.: МГУ, 1984.
4. Белявская Т.А. Практическое руководство по гравиметрии и титриметрии. М.: МГУ, 1986.
5. Дорохова Е.Н., Николаева Е.Р., Шеховцова Т.Н. Аналитическая химия (методические указания). М.: МГУ, 1988.
6. Справочное пособие по аналитической химии. П/ред. И.П.Алимарина и Н.Н.Ушаковой. М.: МГУ, 1975.
7. Ушакова Н.Н. Курс аналитической химии для почвоведов. М.: МГУ, 1984.
8. Дорохова Е.Н., Прохорова Г.В. Задачи и вопросы по аналитической химии. М.: Мир, 1984 или М.: Академсервис, 1997.

Рейтинговая оценка

Рейтинговая оценка знаний студентов по курсу "Качественный и количественный анализ" проводится по следующим позициям:

Позиция	Баллы	Коэффициент**
Практические задачи*: 2 задачи по качественному анализу 4 задачи по количественному анализу	Всего 30 б	x 0,6
Коллоквиумы	по 15 б Всего 45 б	x 0,8
Рубежные контрольные работы	по 10 б Всего 30 б	x 0,8
Домашние задания	по 4 б Всего 20 б	x 0,8
Общая сумма баллов***	125 б	

* Оцениваются подготовка, выполнение, результаты и оформление практических задач.

** Оценка выставляется с коэффициентом при несвоевременном выполнении заданий, предусмотренных календарным планом, без уважительной причины.

*** Для допуска к экзамену необходимо набрать не менее **50 баллов**.

На экзамене учитывается рейтинг студента за семестр, например:

101-125 баллов - "отлично"

76-100 баллов - "хорошо"

50-75 баллов - "удовлетворительно"

II. КАЧЕСТВЕННЫЙ АНАЛИЗ

1. Аналитические реакции катионов I группы.

Реакции ионов калия.

1. *Гидротартрат натрия* $\text{NaHC}_4\text{H}_4\text{O}_6$. К 3-4 каплям раствора соли K^+ в пробирке добавляют 3-4 капли раствора $\text{NaHC}_4\text{H}_4\text{O}_6$. Перемешивают содержимое пробирки стеклянной палочкой, если осадок не выпадает сразу - слегка потирают палочкой стенки пробирки. Белый кристаллический осадок гидротартрата калия растворим в горячей воде, в сильных кислотах, щелочах, нерастворим в уксусной кислоте.

2. *Гексанитрокобальтат натрия* $\text{Na}_3[\text{Co}(\text{NO}_2)_6]$. К капле раствора соли K^+ при pH 4-5 добавляют 1-2 капли реагента и, если осадок сразу не выпадает, дают раствору постоять или слегка нагревают на водяной бане. Выпадает ярко-желтый кристаллический осадок, растворимый в сильных кислотах, но нерастворимый в уксусной кислоте. При действии щелочей осадок разлагается с образованием темно-бурого осадка.

3. *Микрорисалоскопическая реакция с гексанитрокупратом свинца* $\text{Na}_2\text{PbCu}(\text{NO}_2)_6$. На предметное стекло помещают каплю раствора соли K^+ , рядом помещают каплю раствора $\text{Na}_2\text{PbCu}(\text{NO}_2)_6$ ("реагент на K^+ ") и соединяют капли стеклянной палочкой. Дают постоять, после чего рассматривают под микроскопом образовавшиеся кристаллы кубической формы.

4. *Окрашивание пламени*. Летучие соли K^+ (например, KCl) окрашивают пламя горелки в бледно-фиолетовый цвет. В спектроскопе прямого зрения наблюдают темно-красную линию при 769 нм. Лучше рассматривать пламя через синее стекло или раствор индиго - в этих условиях можно обнаружить калий в присутствии натрия, т.к. синее стекло или раствор индиго поглощают желтый цвет натрия.

Реакции ионов натрия.

1. *Антимонат калия* $\text{K}[\text{Sb}(\text{OH})_6]$. К 2-3 каплям раствора соли Na^+ прибавляют 2-3 капли раствора $\text{K}[\text{Sb}(\text{OH})_6]$ и потирают стенки пробирки стеклянной палочкой при охлаждении пробирки под струей воды. Оставляют раствор на некоторое время и убеждаются, что осадок кристаллический: закрыв пробирку резиновой пробкой, ее переворачивают. На стенках будут заметны крупные кристаллы кубической формы. Осадок разлагается под действием кислот, растворяется в щелочах. Реакция малочувствительна.

2. *Микрорисалоскопическая реакция с цинкуранилацетатом* $\text{Zn}(\text{UO}_2)_3(\text{CH}_3\text{COO})_8$. На предметное стекло помещают каплю раствора соли Na^+ , рядом помещают каплю раствора $\text{Zn}(\text{UO}_2)_3(\text{CH}_3\text{COO})_8$ и соединяют стеклянной

палочкой капли. Дают постоять и рассматривают образовавшиеся кристаллы под микроскопом.

3. *Окрашивание пламени.* Летучие соли Na^+ (например, NaCl) окрашивают пламя горелки в желтый цвет. В спектроскопе прямого зрения наблюдают желтую линию при 590 нм.

Реакции ионов аммония.

1. *Сильные щелочи.* Реакцию выполняют в газовой камере. На предметное стекло помещают стеклянный цилиндр, внутрь которого вносят 1-2 капли раствора соли NH_4^+ и 1-2 капли 2 М раствора NaOH или KOH , следя за тем, чтобы раствор щелочи не попал на верхний край цилиндра. Накрывают цилиндр другим предметным стеклом, прикрепив к его внутренней стороне влажную индикаторную бумагу (универсальную индикаторную или лакмусовую) или фильтровальную бумагу, смоченную раствором $\text{Hg}_2(\text{NO}_3)_2$. Наблюдают изменение окраски индикаторной бумаги.

2. *Реагент Несслера $\text{K}_2[\text{HgI}_4]$.* К 1-2 каплям раствора соли NH_4^+ в пробирке прибавляют 1-2 капли реагента Несслера. Образуется оранжевый осадок.

Реакции ионов магния.

1. *Сильные щелочи.* К 2 каплям раствора соли Mg^{2+} прибавляют 1-2 капли раствора NaOH . Выпадает белый аморфный осадок, растворимый в кислотах и солях аммония. Реакция может быть использована для отделения Mg^{2+} от других катионов I группы, поскольку их гидроксиды растворимы в воде.

2. *Гидрофосфат натрия Na_2HPO_4 .* К 1-2 каплям раствора соли Mg^{2+} в пробирке прибавляют 2-3 капли 2 М раствора HCl и 1-2 капли раствора Na_2HPO_4 . После этого прибавляют по каплям 2 М раствор NH_3 , перемешивая содержимое пробирки после каждой капли, до отчетливого запаха или слабощелочной реакции по фенолфталеину (рН~9). Выпадает белый кристаллический осадок, растворимый в сильных кислотах и в уксусной кислоте.

3. *Хинализарин.* К 1-2 каплям раствора соли Mg^{2+} прибавляют каплю раствора хинализарина и 2 капли 30%-ного раствора NaOH . Образуется осадок синего цвета. Поскольку хинализарин окрашен, рекомендуется провести контрольный опыт. Для этого к 1-2 каплям воды прибавляют каплю раствора хинализарина и 2 капли 30%-ного раствора NaOH . Раствор окрашивается в фиолетовый цвет.

4. *Микрокристаллоскопическая реакция.* На предметное стекло помещают 1 каплю раствора соли Mg^{2+} , рядом наносят каплю раствора реагента - смеси Na_2HPO_4 , NH_4Cl , NH_3 . Стеклопалочкой соединяют капли и рассматривают образовавшиеся кристаллы под микроскопом.

2. Аналитические реакции катионов II группы.

Реакции ионов бария.

1. *Дихромат калия $K_2Cr_2O_7$* . К 1-2 каплям раствора соли Ba^{2+} в пробирке добавляют 3-4 капли раствора CH_3COONa и 1-2 капли раствора $K_2Cr_2O_7$. Выпадает желтый кристаллический осадок $BaCrO_4$, нерастворимый в уксусной кислоте, растворимый в сильных кислотах. Реакцию применяют для отделения ионов Ba^{2+} от других катионов II группы.

2. *Серная кислота H_2SO_4* . К 1-2 каплям раствора соли Ba^{2+} добавляют 2-3 капли разбавленной серной кислоты. Выпадает белый кристаллический осадок, нерастворимый в кислотах. Для перевода $BaSO_4$ в раствор его переводят в $BaCO_3$, проводя многократную обработку $BaSO_4$ насыщенным раствором Na_2CO_3 , каждый раз сливая жидкость с осадка, который затем растворяют в кислоте.

3. *Окрашивание пламени*. Летучие соли Ba^{2+} [$BaCl_2$, $Ba(NO_3)_2$] окрашивают пламя горелки в желто-зеленый цвет. В спектроскопе прямого зрения наблюдают группу зеленых линий в области длин волн 510-580 нм.

Реакции ионов кальция.

1. *Оксалат аммония $(NH_4)_2C_2O_4$* . К 2-3 каплям раствора соли Ca^{2+} добавляют 2-3 капли раствора $(NH_4)_2C_2O_4$. Выпадает белый кристаллический осадок, растворимый в сильных кислотах, но нерастворимый в уксусной кислоте.

2. *Микрокристаллоскопическая реакция*. На предметное стекло наносят каплю раствора соли Ca^{2+} , рядом помещают каплю раствора H_2SO_4 (1:4). Стеклопалочкой соединяют капли, дают постоять и рассматривают образовавшиеся игольчатые кристаллы под микроскопом (главным образом по краям капли).

3. *Окрашивание пламени*. Летучие соли Ca^{2+} [$CaCl_2$, $Ca(NO_3)_2$] окрашивают пламя горелки в кирпично-красный цвет. В спектроскопе прямого зрения наблюдают зеленую линию при 554 нм и красную линию при 622 нм. Линии расположены симметрично относительно линии натрия при 590 нм.

3. Аналитические реакции катионов III группы.

Реакции ионов свинца.

1. *Дихромат калия $K_2Cr_2O_7$* . К 1-2 каплям раствора соли Pb^{2+} в пробирке добавляют 2-3 капли 2 М раствора CH_3COOH , 2-3 капли раствора CH_3COONa и 2-3 капли раствора $K_2Cr_2O_7$. Выпадает желтый осадок $PbCrO_4$. Центрифугируют, отделяют осадок от раствора и к осадку добавляют 2-3 капли 2 М раствора $NaOH$. Осадок растворяется. Эта реакция позволяет отличить $PbCrO_4$ от $BaCrO_4$, который нерастворим в $NaOH$.

2. *Соляная кислота HCl*. К 3-4 каплям раствора соли Pb^{2+} в пробирке добавляют 3-4 капли разбавленной HCl. Выпадает белый осадок, растворимый в щелочах, а также в избытке HCl или хлоридов щелочных металлов. $PbCl_2$ хорошо растворим в воде, особенно при нагревании, что используют при отделении его от AgCl и Hg_2Cl_2 .

3. *Иодид калия KI*. К 1-2 каплям раствора соли Pb^{2+} в пробирке добавляют 1-2 капли раствора KI. Выпадает желтый осадок. В пробирку добавляют несколько капель воды и 2 М раствора CH_3COOH , нагревают, при этом осадок растворяется. Погружают пробирку в холодную воду и наблюдают выпадение золотистых кристаллов ("золотой дождь").

4. *Серная кислота H_2SO_4* . К 2-3 каплям раствора соли Pb^{2+} добавляют 3-4 капли разбавленной H_2SO_4 , выпадает белый осадок, растворимый в растворах сильных щелочей или в концентрированных растворах CH_3COONH_4 или $C_4H_4O_6(NH_4)_2$.

4. Аналитические реакции катионов IV группы.

Реакции ионов алюминия.

1. *Щелочи или аммиак*. К 3-4 каплям раствора соли Al^{3+} осторожно по каплям прибавляют 2 М раствор щелочи до образования белого аморфного осадка гидроксида алюминия $Al_2O_3 \cdot mH_2O$. При добавлении избытка щелочи осадок растворяется. Если добавить твердый NH_4Cl и нагреть, вновь образуется осадок гидроксида алюминия.

2. *Ализариновый красный*. 1). На фильтровальную наносят 1 каплю раствора соли Al^{3+} , прикасаясь к бумаге кончиком капилляра, 1 каплю ализаринового красного и обрабатывают пятно газообразным аммиаком, помещая бумагу над отверстием склянки с концентрированным раствором аммиака. Образуется фиолетовое пятно. Фиолетовый цвет представляет окраску ализарина, принимаемую им в щелочной среде. Бумагу осторожно высушивают, держа высоко над пламенем горелки. При этом аммиак улетучивается, и фиолетовая окраска ализарина переходит в желтую, не мешающую наблюдению красной окраски алюминиевого лака.

Реакция применяется для дробного обнаружения Al^{3+} в присутствии других катионов. Для этого на фильтровальную бумагу наносят каплю раствора $K_4[Fe(CN)_6]$ и только затем в центр влажного пятна помещают каплю раствора соли Al^{3+} . Мешающие реакции катионы, например, Fe^{3+} , дают малорастворимые гексацианоферраты(II) и остаются, таким образом, в центре пятна. Ионы Al^{3+} , не осаждаемые $K_4[Fe(CN)_6]$, диффундируют на периферию пятна, где и могут быть обнаружены по реакции с ализариновым красным в присутствии аммиака.

2). В пробирке к 1-2 каплям раствора соли Al^{3+} прибавляют 2-3 капли раствора ализарина в раствор NH_3 до щелочной реакции. Содержимое пробирки нагревают на водяной бане. Выпадает красный хлопьевидный осадок.

3. *Алюминон*. К 2 каплям раствора соли Al^{3+} прибавляют 1-2 капли раствора алюминона и нагревают на водяной бане. Затем прибавляют раствор NH_3 (до появления запаха) и 2-3 капли $(NH_4)_2CO_3$. Образуются красные хлопья алюминиевого лака.

Реакции ионов хрома(III).

1. *Едкие щелочи*. К 2-3 каплям раствора соли Cr^{3+} прибавляют 2-3 капли 2 М раствора $NaOH$. Выпадает серо-зеленый осадок. Осадок растворим в кислотах и щелочах.

2. *Пероксид водорода H_2O_2* . К 2-3 каплям раствора соли Cr^{3+} прибавляют 4-5 капель 2 М раствора $NaOH$, 2-3 капли 3%-ного раствора H_2O_2 и нагревают несколько минут до тех пор, пока зеленая окраска раствора не перейдет в желтую. Раствор сохраняют для дальнейших опытов (обнаружение CrO_4^{2-}).

3. *Персульфат аммония $(NH_4)_2S_2O_8$* . К 5-6 каплям раствора $(NH_4)_2S_2O_8$ прибавляют по 1 капле 1 М раствора H_2SO_4 и $AgNO_3$ (катализатор). В полученную окислительную смесь вводят 2-3 капли раствора $Cr_2(SO_4)_3$ или $Cr(NO_3)_3$ и нагревают. Раствор окрашивается в желто-оранжевый цвет. Его сохраняют для дальнейших опытов ($Cr_2O_7^{2-}$).

4. *Этилендиаминтетраацетат натрия (ЭДТА)*. К 3-4 каплям раствора соли Cr^{3+} прибавляют 3-5 капель 30%-ного раствора CH_3COOH , 12-15 капель раствора ЭДТА (избыток ЭДТА обязателен), проверяют pH раствора (pH 4-5) и нагревают на водяной бане. В присутствии Cr^{3+} появляется фиолетовое окрашивание.

Реакции ионов $Cr(VI)$.

1. *Образование надхромовой кислоты H_2CrO_6* . В пробирку помещают 5-6 капель раствора хромата, полученного ранее. Кипячением на водяной бане удаляют избыток H_2O_2 , пробирку охлаждают под струей водопроводной воды. К раствору прибавляют несколько капель эфира, 1 каплю 3%-ного раствора H_2O_2 и по каплям при встряхивании H_2SO_4 (1:4). Образующееся пероксидное соединение хрома экстрагируется эфиром, эфирный слой окрашивается в синий цвет.

Реакции ионов цинка.

1. *Едкие щелочи*. К 2-3 каплям раствора соли Zn^{2+} прибавляют 2-3 капли 2 М раствора $NaOH$, выпадает белый осадок, растворимый в кислотах, щелочах и солях аммония (отличие от гидроксида алюминия).

2. *Тетрароданомеркуриат аммония* $(\text{NH}_4)_2[\text{Hg}(\text{SCN})_4]$ образует с растворами солей Zn^{2+} белый кристаллический осадок $\text{Zn}[\text{Hg}(\text{SCN})_4]$. Обычно реакцию проводят в присутствии небольшого количества соли Co^{2+} . Роль Zn^{2+} заключается в том, что образуемый им осадок $\text{Zn}[\text{Hg}(\text{SCN})_4]$ ускоряет - как затравка - выпадение синего осадка $\text{Co}[\text{Hg}(\text{SCN})_4]$, который в отсутствие $\text{Zn}[\text{Hg}(\text{SCN})_4]$ может не выпадать часами (образование пересыщенного раствора).

В пробирке к 1-2 каплям соли Co^{2+} прибавляют 1-2 капли воды и 3-4 капли $(\text{NH}_4)_2[\text{Hg}(\text{SCN})_4]$. Стенки пробирки потирают стеклянной палочкой, при этом не должен появиться синий осадок. Затем в ту же пробирку добавляют каплю раствора соли Zn^{2+} и снова потирают стенки стеклянной палочкой. При этом образуются смешанные кристаллы обоих соединений, окрашенные в бледно-голубой или темно-синий цвет, в зависимости от количества Co^{2+} .

3. *Сероводород и растворимые сульфиды*. К 1-2 каплям раствора соли Zn^{2+} прибавляют 1-2 капли сероводородной воды (или каплю Na_2S). Выпадает белый осадок, растворимый в сильных кислотах.

4. *Микрокристаллоскопическая реакция*. На предметное стекло помещают каплю раствора соли Zn^{2+} , рядом помещают каплю реагента $(\text{NH}_4)_2[\text{Hg}(\text{SCN})_4]$ и капли соединяют стеклянной палочкой. Рассматривают под микроскопом характерные дендриты.

5. Реакции катионов V группы.

Реакции ионов железа(II).

1. *Гексацианоферрат(III) калия* $\text{K}_3[\text{Fe}(\text{CN})_6]$. К 1-2 каплям раствора соли Fe^{2+} прибавляют 1-2 капли раствора реагента. Образуется темно-синий осадок ("берлинская лазурь").

Реакции ионов железа(III).

1. *Гексацианоферрат(II) калия* $\text{K}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6]$. К 1-2 каплям раствора соли Fe^{3+} прибавляют 1-2 капли реагента. Наблюдают образование темно-синего осадка "берлинской лазури".

2. *Тиоцианат аммония (калия)* NH_4SCN . К 1-2 каплям раствора соли Fe^{3+} прибавляют несколько капель раствора NH_4SCN (или KSCN). Возникает темно-красное окрашивание.

Реакции ионов марганца.

1. *Действие сильных окислителей*.

a). *Оксид свинца(IV)* PbO_2 . В пробирку помещают немного порошка PbO_2 , 4-5 капель 6 М раствора HNO_3 , каплю раствора соли Mn^{2+} и нагревают. Через 1-2 мин

центрифугируют и, не отделяя осадка, рассматривают окраску раствора. Раствор окрашивается в малиново-фиолетовый цвет.

б). *Персульфат аммония* $(\text{NH}_4)_2\text{S}_2\text{O}_8$. К 5-6 каплям раствора $(\text{NH}_4)_2\text{S}_2\text{O}_8$ прибавляют каплю 2 М раствора H_2SO_4 , 1-2 капли концентрированной H_3PO_4 (для предотвращения разложения перманганат-ионов), 1-2 капли раствора AgNO_3 (катализатор) и нагревают. В нагретую окислительную смесь вносят при помощи стеклянного шпателя минимальное количество раствора соли Mn^{2+} , перемешивают и наблюдают малиново-фиолетовую окраску раствора.

в). *Висмутат натрия* NaBiO_3 . К 1-2 каплям раствора соли Mn^{2+} прибавляют 3-4 капли 6 М раствора HNO_3 и 5-6 капель воды, после чего вносят в раствор стеклянным шпателем немного порошка NaBiO_3 . Перемешав, центрифугируют избыток реагента и наблюдают малиновое окрашивание раствора.

2. *Пиридилазонафтол (ПАН)*. К 2-3 каплям раствора соли Mn^{2+} прибавляют 5-7 капель воды, 4-5 капель 0,1%-ного этанольного раствора ПАН, NH_3 до pH 10 и экстрагируют хлороформом. Органическая фаза окрашивается в красный цвет.

6. Реакции катионов VI группы.

Реакции ионов кобальта.

1. *Тиоцианат аммония (калия)* NH_4SCN . К 2-3 каплям раствора соли Co^{2+} прибавляют твердый NH_4SCN (KSCN), твердый NH_4F для связывания Fe^{3+} в устойчивый бесцветный комплекс, 5-7 капель изоамилового спирта и встряхивают. Слой изоамилового спирта окрашивается в синий цвет.

2. *Аммиак* NH_3 . К 1-2 каплям раствора соли Co^{2+} прибавляют 3-4 капли раствора NH_3 . Выпадает синий осадок основной соли кобальта, который при большом избытке NH_3 растворяется с образованием комплексного соединения грязно-желтого цвета.

3. *Гидроксид натрия* NaOH . К 2-3 каплям раствора соли Co^{2+} прибавляют 2-3 капли 2 М большого раствора NaOH , выпадает синий осадок. Осадок растворяется в минеральных кислотах.

4. *Микрокристаллоскопическая реакция*. На предметное стекло помещают каплю раствора соли Co^{2+} , рядом помещают каплю раствора реагента $(\text{NH}_4)_2[\text{Hg}(\text{SCN})_4]$, соединяют капли стеклянной палочкой и рассматривают образовавшиеся ярко-синие кристаллы под микроскопом.

Реакции ионов никеля.

1. *Диметилглиоксим*. В пробирке к 1-2 каплям раствора соли Ni^{2+} прибавляют 1-2 капли раствора диметилглиоксима и 1-2 капли 2 М NH_3 . Выпадает характерный ало-красный осадок.

2. *Аммиак NH₃*. К 1-2 каплям раствора соли Ni²⁺ в пробирке по каплям прибавляют раствор NH₃ до образования раствора синего цвета.

3. *Гидроксид натрия NaOH*. К 2-3 каплям раствора соли Ni²⁺ прибавляют 2-3 капли 2 М раствора NaOH, выпадает зеленый осадок, растворимый в кислотах.

Реакции ионов меди.

1. *Аммиак NH₃*. К 1-2 каплям раствора соли Cu²⁺ прибавляют по каплям раствор NH₃. Выпадает зеленый осадок основной соли переменного состава, легко растворимый в избытке NH₃ с образованием комплексного соединения синего цвета.

2. *Гексацианоферрат(II) калия K₄[Fe(CN)₆]*. К 1-2 каплям раствора соли Cu²⁺ (рН <7) прибавляют 1-2 капли раствора K₄[Fe(CN)₆]. Выпадает красно-бурый осадок.

3. *Иодид калия KI*. К 2-3 каплям раствора соли Cu²⁺ прибавляют 1 каплю 1 М раствора H₂SO₄ и 5-6 капель 5%-ного раствора KI, выпадает белый осадок. Вследствие выделения иода суспензия имеет желтую окраску.

Реакции ионов кадмия.

1. *Сероводород или сульфид натрия Na₂S*. К 1-2 каплям раствора соли Cd²⁺ прибавляют 1 каплю раствора Na₂S, выпадает желтый осадок.

2. *Дифенилкарбазид*. На фильтровальную бумагу наносят 1 каплю насыщенного раствора дифенилкарбазида, каплю раствора соли Cd²⁺ и держат ее 2-3 мин над концентрированным раствором NH₃. Появляется сине-фиолетовое окрашивание. В присутствии мешающих ионов к этанольному раствору дифенилкарбазида предварительно добавляют твердые KSCN и KI.

7. Реакции анионов

Реакции сульфат-ионов.

1. *Хлорид бария BaCl₂*. К 1-2 каплям раствора SO₄²⁻ прибавляют 2-3 капли раствора BaCl₂. Выпадает белый кристаллический осадок, нерастворимый в кислотах. Этим осадок BaSO₄ отличается от солей Ba²⁺ со всеми другими анионами, чем и пользуются при обнаружении SO₄²⁻.

Реакции карбонат-ионов.

1. *Кислоты*. Реакции проводят в приборе для обнаружения газов. В пробирку помещают немного карбоната (сухой препарат) или 5-6 капель раствора CaCO₃, приливают 5-6 капель 2 М раствора HCl. Закрывают пробкой с газоотводной

трубкой, второй конец которой опущен в пробирку с известковой водой [насыщенный раствор $\text{Ca}(\text{OH})_2$] и наблюдают помутнение известковой воды.

Реакции хлорид-ионов.

1. *Нитрат серебра AgNO_3 .* К 2-3 каплям раствора Cl^- прибавляют 2-3 капли раствора AgNO_3 . Выпадает белый творожистый осадок. AgCl нерастворим в HNO_3 ; легко растворяется при действии веществ, способных связывать Ag^+ в комплекс, например, NH_3 ; $(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$ (отличие от AgBr , AgI); KCN , $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$.

Реакции нитрат-ионов.

1. *Сульфат железа(II) FeSO_4 .* В каплю исследуемого раствора NO_3^- , помещенную на капельную пластинку или на часовое стекло, вносят небольшой кристалл FeSO_4 , прибавляют каплю концентрированного раствора H_2SO_4 , вокруг кристалла появляется бурое кольцо.

2. *Алюминий или цинк.* В пробирку с 3-4 каплями раствора NO_3^- прибавляют 3-4 капли 2 М раствора NaOH и вносят 1-2 кусочка металлического алюминия или цинка. Пробирку закрывают не очень плотно ватой, поверх которой помещают влажную красную лакмусовую бумагу и нагревают на водяной бане. Лакмусовая бумага синееет.

3. *Дифениламин $(\text{C}_6\text{H}_5)_2\text{NH}$.* На тщательно вымытое и досуха вытертое часовое стекло или в фарфоровую чашечку помещают 2-3 капли раствора дифениламина в концентрированной H_2SO_4 . (Если раствор синееет, стекло или чашечка были недостаточно чистыми). Вносят туда же на кончике чистой стеклянной палочки очень немного исследуемого раствора NO_3^- и перемешивают. Появляется интенсивно-синяя окраска.

Реакции фосфат-ионов.

1. *Молибденовая жидкость (раствор $(\text{NH}_4)_2\text{MoO}_4$ в HNO_3).* К 1-2 каплям раствора PO_4^{3-} прибавляют 8-10 капель молибденовой жидкости и слегка нагревают до 40-50°C. Выпадает желтый кристаллический осадок, нерастворимый в HNO_3 , легко растворимый в едких щелочах и NH_3 .

III. КОЛИЧЕСТВЕННЫЙ АНАЛИЗ

Определение количества вещества основано на физическом измерении какого-либо физического или химического свойства этого вещества, являющегося функцией его массы или концентрации. Существует много методов количественного анализа. Их можно подразделить на две группы:

- 1) методы, основанные на непосредственном измерении массы определяемого вещества, то есть основанные на непосредственном взвешивании на весах;
- 2) косвенные методы определения массы, основанные на измерении тех или иных свойств, связанных с массой определяемого компонента.

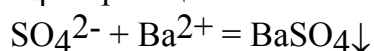
В зависимости от измеряемых свойств методы количественного анализа подразделяют на химические, физико-химические и физические. К химическим методам относят гравиметрию и титриметрию с визуальной индикацией конечной точки титрования.

1. Гравиметрические методы

Гравиметрия является наиболее простым и точным, хотя довольно продолжительным методом анализа. Сущность гравиметрии заключается в том, что определяемую составную часть анализируемого вещества изолируют либо в чистом виде, либо в виде соединения определенного состава, которое затем взвешивают. Гравиметрические методы подразделяют на методы отгонки и методы осаждения. Наибольшее значение имеют методы осаждения. В этих методах определяемый компонент выделяют в осадок в виде малорастворимого соединения, которое после соответствующей обработки (отделение от раствора, промывание, высушивание или прокаливание) взвешивают. При осаждении всегда нужно брать некоторый избыток осадителя. Для получения чистых, однородных по дисперсности, возможно крупнокристаллических осадков (если вещество кристаллическое), или хорошо скоагулированных осадков (если вещество аморфное) необходимо соблюдать ряд правил. Состав вещества, подлежащего взвешиванию (гравиметрическая форма), должен строго отвечать определенной химической формуле.

Гравиметрическое определение серной кислоты в растворе

Определение серной кислоты или сульфата основано на образовании кристаллического осадка $BaSO_4$ по реакции:



Осаждаемая форма - BaSO_4 . Осадок выделяют из нагретого слабокислого раствора. Прокаливают осадок при температуре около 800°C (газовая горелка). Гравиметрическая форма - BaSO_4 .

Реагенты

Соляная кислота, HCl , 2 М раствор.

Хлорид бария, $\text{BaCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, 5%-ный раствор.

Нитрат серебра, AgNO_3 , 1%-ный раствор.

Азотная кислота, HNO_3 , 2 М раствор .

Выполнение определения. Раствор H_2SO_4 , полученный от преподавателя в стакане емк. 300 мл, предварительно вымытом до абсолютной стекаемости, разбавляют дистиллированной водой до 100-150 мл, прибавляют к раствору 2-3 мл 2 М HCl , нагревают раствор почти до кипения и приливают к нему по каплям из бюретки рассчитанный объем раствора хлорида бария. Количество осадителя рассчитывают с учетом 10%-ного избытка. Во время прибавления осадителя раствор перемешивают стеклянной палочкой. Дают осадку собраться на дне стакана и проверяют полноту осаждения, прибавив несколько капель осадителя. Если полнота осаждения не достигнута, прибавляют еще несколько миллилитров раствора хлорида бария. Вынимают палочку из стакана, закрывают стакан часовым стеклом (можно чистым листом бумаги) и оставляют стоять не менее 12 ч. Созревание осадка можно ускорить, если перед осаждением добавить в исследуемый раствор 2 - 3 мл 1%-ного раствора пикриновой кислоты. В этом случае раствор с осадком достаточно оставить перед фильтрованием на 1 - 2 ч в теплом месте (например, на водяной бане).

Осадок фильтруют на фильтре "синяя лента", сливая сначала на фильтр прозрачную жидкость и собирая фильтрат в чистый стакан. Первые порции фильтрата полезно проверить на полноту осаждения. Когда большая часть прозрачной жидкости пройдет сквозь фильтр, а осадок почти весь останется в стакане, где проводили осаждение, выливают фильтрат и ставят под воронку пустой стакан. Затем переносят осадок на фильтр небольшими порциями холодной дистиллированной воды из промывалки. Частицы осадка, приставшие к стенкам стакана, снимают палочкой с резиновым наконечником. Кусочком влажного фильтра тщательно протирают стеклянную палочку, и затем этот кусочек фильтра помещают в воронку. Можно протереть стакан изнутри кусочком влажного фильтра. Когда весь осадок будет перенесен на фильтр, его на фильтре промывают 3 - 4 раза холодной водой порциями по 10 - 15 мл. Последние промывные воды проверяют на полноту промывания раствором AgNO_3 в среде 2 М HNO_3 (допустима лишь слабая опалесценция). Затем воронку с фильтром помещают на несколько минут в сушильный шкаф, подсушивают фильтр с осадком и, согнув

края фильтра к центру, помещают слегка влажный фильтр с осадком в доведенный до постоянной массы фарфоровый тигель (чистый пустой тигель прокаливают на полном пламени газовой горелки). Вставляют тигель в треугольник и, держа его высоко над маленьким пламенем горелки, досушивают фильтр и обугливают его. Когда обугливание закончится, увеличивают пламя горелки, опускают треугольник с тиглем, дают выгореть углю, после чего прокаливают осадок на полном пламени горелки 10 - 15 мин. По охлаждении в эксикаторе тигель с осадком взвешивают. Повторяют 10-минутные прокаливания до достижения постоянной массы ($\pm 0,2$ мг). Рассчитывают содержание H_2SO_4 в растворе:

$$m_{H_2SO_4} = m_{BaSO_4} * F_{H_2SO_4/BaSO_4}.$$

2. Титриметрические методы

В титриметрическом анализе количество химических веществ определяют чаще всего путем точного измерения объемов растворов двух веществ, вступающих между собой в определенную реакцию. В отличие от гравиметрии реагент берут в количестве, эквивалентном определяемому веществу. Методы титриметрического анализа можно классифицировать по характеру химической реакции, лежащей в основе определения веществ. Эти реакции относятся к различным типам - реакциям соединения ионов и реакциям окисления-восстановления. В соответствии с этим титриметрические определения подразделяют на следующие основные методы: метод кислотно-основного титрования, методы комплексометрического и осадительного титрования, методы окислительно-восстановительного титрования.

Некоторые общие указания к работе

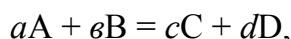
1. После того, как бюретки или пипетки будут тщательно вымыты, перед наполнением их следует ополоснуть (2-3 раза по 5 мл) тем раствором, которым их будут наполнять.
2. Титровать каждый раствор следует не менее трех раз. Разброс результатов трех титрований не должен превышать 0,1 мл.
3. При определении объема капли бюретки наполняют ее до нуля дистиллированной водой, выпускают 100 капель (капли должны капать равномерно со скоростью 2 - 3 в секунду) и замечают на бюретке объем (отсчет проводят не ранее, чем через 30 с после выливания воды). Полученный объем делят на 100. Определение повторяют не менее трех раз, каждый раз вычисляя

объем капли до 0,001 мл. Расхождения между тремя определениями не должны превышать 0,01 мл.

Расчеты в титриметрическом анализе

Вещества реагируют между собой в эквивалентных количествах ($n_1 = n_2$).

Эквивалент - условная или реальная частица, которая может присоединять, высвобождать, замещать один протон в кислотно-основных реакциях или быть эквивалентна одному электрону в окислительно-восстановительных реакциях. Если определяемое вещество А реагирует с титрантом В по уравнению:



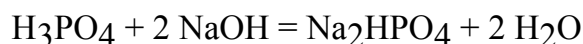
то из этого уравнения следует, что одна частица А эквивалентна b/a частицам вещества В. Отношение b/a называют фактором эквивалентности и обозначают $f_{\text{ЭКВ}}$.

Например, для кислотно-основной реакции



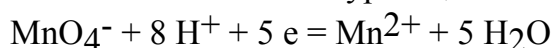
$$f_{\text{ЭКВ}}(\text{H}_3\text{PO}_4) = 1,$$

а для реакции:



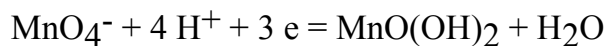
$$f_{\text{ЭКВ}}(\text{H}_3\text{PO}_4) = 1/2.$$

В окислительно-восстановительной полуреакции:



$$f_{\text{ЭКВ}}(\text{KMnO}_4) = 1/5,$$

но в полуреакции:



$$f_{\text{ЭКВ}}(\text{KMnO}_4) = 1/3.$$

Молекулярной массой эквивалента вещества называют массу одного моля эквивалента этого вещества, которая равна произведению фактора эквивалентности на молекулярную массу вещества. Так как число эквивалентов веществ, вступающих к реакцию, равно $n = cV \times 10^{-3}$, где c - молярная концентрация, а V - объем, то для двух стехиометрически реагирующих веществ справедливо равенство:

$$c_1 V_1 = c_2 V_2.$$

Если молярная концентрация одного вещества известна, то, измеряя объемы реагирующих веществ, можно рассчитать неизвестную концентрацию второго вещества.

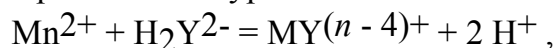
Молярная концентрация c - отношение числа молей растворенного вещества к объему. Например, $c(1/2 \text{H}_2\text{SO}_4) = 0,1$ моль/л или $c(1/2 \text{H}_2\text{SO}_4) = 0,1$ М; это означает, что в 1 л раствора содержится $6,02 \cdot 10^{-23} \times 0,1$ условных частиц $1/2 \text{H}_2\text{SO}_4$ или в 1 л растворено 4,9 г H_2SO_4 .

Например, раствор $\text{Ba}(\text{OH})_2$ стандартизовали по 0,1280 М раствору HCl . Для титрования 46,25 мл раствора кислоты потребовалось 31,76 мл раствора основания. Следовательно,

$$c(1/2 \text{Ba}(\text{OH})_2) = (46,25 \times 0,1280)/31,76 = 0,1864 \text{ М}$$

и $m = c \times M \times f_{\text{ЭКВ}} = 0,1864 \times 171,34 \times 1/2 = 15,97 \text{ г/л}$.

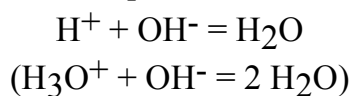
В реакциях комплексообразования для вещества довольно трудно определить понятие "молекулярная масса эквивалента". В данном случае обычно исходят из стехиометрии реакции. Например, в комплексонометрии независимо от заряда катиона реакции протекают по уравнению



то есть с образованием комплексов состава 1:1. Поэтому для компонентов, участвующих в данной реакции, молекулярные массы эквивалентов равны молекулярным массам.

2.1. Кислотно-основное титрование

К методу кислотно-основного титрования относят все титриметрические определения, в основе которых лежит реакция :



При помощи этого метода определяют кислоты, основания, некоторые соли; азот, серу в органических соединениях и т.д.

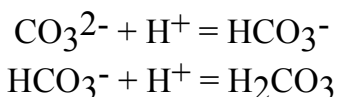
Приготовление первичного стандарта (Na_2CO_3) и рабочих растворов (0,1 М HCl и 0,1 М NaOH)

Рассчитывают навеску Na_2CO_3 с точностью до 0,0001 г для приготовления 250 мл 0,1000 М раствора. На технических весах в весовом стаканчике взвешивают близкое к рассчитанному количество Na_2CO_3 и уточняют массу стаканчика с навеской на аналитических весах. Через сухую воронку переносят Na_2CO_3 в мерную колбу емк. 250 мл, а стаканчик взвешивают на аналитических весах и навеску находят по разности. Воронку промывают дистиллированной водой, растворяют соду в небольшом количестве дистиллированной воды, после чего доводят раствор до метки и тщательно перемешивают. Рабочие растворы - 0,1 М HCl и 0,1 М NaOH - готовят в бутылках, содержащих 2 л дистиллированной воды, внося с помощью мерного цилиндра рассчитанные количества конц. HCl (пл. 1,19) и 2 М раствора NaOH соответственно. Растворы тщательно перемешивают,

закрывают бутылки сифонами и приклеивают этикетку. В случае раствора NaOH сифон закрывают хлоридкальциевой трубкой.

Стандартизация соляной кислоты по карбонату натрия

Ион CO_3^{2-} является основанием, способным последовательно присоединять протоны:



Титровать кислотой можно либо до образования в растворе HCO_3^- (NaHCO_3), либо до H_2CO_3 . В первом случае оттитровывают половину карбоната натрия, во втором - весь карбонат натрия. Естественно, что если титруют до NaHCO_3 (рН этого раствора равен 8,34, поэтому титрование проводят в присутствии фенолфталеина в качестве индикатора), то для расчета количества Na_2CO_3 в исследуемом растворе нужно удвоить число миллилитров соляной кислоты, пошедшей на титрование. Если титруют до H_2CO_3 (рН раствора равен 4,25), то, применяя в качестве индикатора метиловый оранжевый, оттитровывают весь карбонат натрия

Реагенты

Соляная кислота, HCl, 0,1 М раствор.

Карбонат натрия, Na_2CO_3 , 0,1 М ($1/2 \text{Na}_2\text{CO}_3$) раствор.

Индикатор метиловый оранжевый, 0,1%-ный водный раствор.

Выполнение определения. В бюретку наливают раствор соляной кислоты. Отбирают пипеткой 10 мл раствора карбоната натрия, переносят в коническую колбу для титрования емк. 100 мл, добавляют 20 мл дистиллированной воды и 1 каплю метилового оранжевого и титруют соляной кислотой до изменения окраски раствора из желтой в оранжевую.

При титровании с метиловым оранжевым удобно пользоваться свидетелем, то есть раствором, который имеет окраску, до которой следует титровать исследуемый раствор. Для приготовления свидетеля в коническую колбу для титрования емк. 100 мл вносят мерным цилиндром 40 мл дистиллированной воды, одну каплю метилового оранжевого и 1 - 2 капли 0,1 М раствора кислоты до появления оранжевой окраски.

Стандартизация раствора гидроксида натрия по соляной кислоте

Благодаря большому скачку рН на кривой титрования и тому, что точка эквивалентности соответствует рН 7, сильные кислоты можно титровать сильными

основаниями с индикаторами, значения pT которых лежат как при $pH < 7$, так и при $pH > 7$.

Реагенты

Соляная кислота, HCl , 0,1 М раствор.

Гидроксид натрия, $NaOH$, 0,1 М раствор .

Индикаторы: метиловый оранжевый, 0,1%-ный водный раствор; или фенолфталеин, 0,1%-ный раствор в 60%-ном этаноле.

Выполнение определения. 1. *Титрование с метиловым оранжевым.* В тщательно вымытую и затем ополоснутую раствором гидроксида натрия бюретку наливают раствор гидроксида натрия и закрывают бюретку хлоридкальциевой трубкой. Ополоснув пипетку раствором соляной кислоты, отбирают пипеткой 10 мл этого раствора и переносят в коническую колбу для титрования емк.100 мл, добавляют сюда же мерным цилиндром 20 мл дистиллированной воды, 1 каплю метилового оранжевого и титруют раствором гидроксида натрия до изменения окраски раствора из красной через оранжевую в чисто-желтую. Титруют не менее трех раз. Результаты трех титрований должны отличаться друг от друга не более, чем на 0,1 мл.

2. *Титрование с фенолфталеином.* В колбу для титрования помещают пипеткой 10 мл раствора соляной кислоты, 2 - 3 капли фенолфталеина и титруют раствором гидроксида натрия до бледно-розовой окраски, устойчивой в течение 30 с. Титровать нужно по возможности быстро, раствор не следует перемешивать слишком интенсивно во избежание поглощения раствором CO_2 из воздуха.

Определение хлороводородной кислоты

Реагенты

Гидроксид натрия, $NaOH$, 0,1 М раствор.

Индикаторы: метиловый оранжевый, 0,1%-ный водный раствор; или фенолфталеин, 0,1%-ный раствор в 60%-ном этаноле.

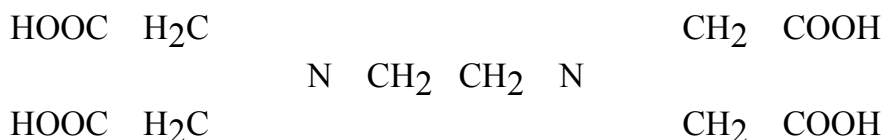
Выполнение определения. Полученный от преподавателя раствор в мерной колбе доводят до метки дистиллированной водой, тщательно перемешивают, отбирают пипеткой аликвотную часть (10 мл) и переносят в коническую колбу для титрования. Добавляют 1-2 капли индикатора, и титруют раствором $NaOH$ из бюретки, закрытой хлоридкальциевой трубкой. до изменения окраски индикатора (см. "Стандартизация гидроксида натрия по соляной кислоте"). Рассчитывают

содержание HCl в растворе по формуле:

$$m_{HCl} = \frac{C_{NaOH} V_{NaOH} M_{HCl} V_k}{V_{HCl} 1000}, \text{ г.}$$

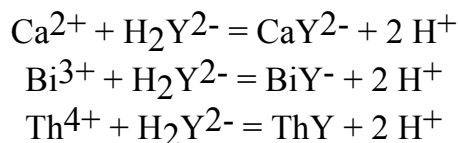
2.2. Комплексометрическое титрование

Комплексометрическое титрование основано на реакциях образования комплексов ионов металлов с аминополикарбонowymi кислотами (комплексонами). Из многочисленных аминополикарбонowych кислот наиболее часто используют этилендиаминтетрауксусную кислоту (H₄Y)



Вследствие низкой растворимости в воде сама кислота не подходит для приготовления раствора титранта. Для этого обычно используют дигидрат ее динатриевой соли Na₂H₂Y·2H₂O (ЭДТА). Эту соль можно получить добавлением к суспензии кислоты гидроксида натрия до pH ~ 5. В большинстве случаев для приготовления раствора ЭДТА используют коммерческий препарат, а затем раствор стандартизуют. Можно также использовать фиксанал ЭДТА.

Реакции взаимодействия катионов с различным зарядом с ЭДТА в растворе можно представить уравнениями:



Видно, что независимо от заряда катиона образуются комплексы с соотношением компонентов 1:1. Следовательно, молекулярная масса эквивалента ЭДТА и определяемого иона металла равны их молекулярным массам. Степень протекания реакции зависит от pH и константы устойчивости комплексоната. Катионы, образующие устойчивые комплексонаты, например, Fe(III), могут быть оттитрованы в кислых растворах. Ионы Ca²⁺, Mg²⁺ и другие, образующие сравнительно менее устойчивые комплексонаты, титруют при pH 9 и выше.

Конечную точку титрования определяют с помощью металлоиндикаторов - хромофорных органических веществ, образующих с ионами металлов интенсивно окрашенные комплексы.

Определение кальция и магния при совместном присутствии

Константы устойчивости комплексонатов кальция и магния различаются на 2 порядка (логарифмы констант устойчивости равны 10,7 и 8,7 для кальция и магния соответственно при 20° С и ионной силе 0,1). Поэтому эти ионы нельзя оттитровать отдельно, используя только различие в константах устойчивости комплексонатов. При $pH_{\text{ОПТ}} \sim 9 - 10$ в качестве металлоиндикатора используют эриохромовый черный Т. При этих условиях определяют сумму кальция и магния. В другой аликвотной части создают $pH > 12$, вводя NaOH, при этом магний осаждается в виде гидроксида, его не отфильтровывают, и в растворе определяют комплексонометрически кальций в присутствии мурексида, флуорексона или кальциона, являющихся металлоиндикаторами на кальций. Магний определяют по разности.

Метод пригоден для определения жесткости воды. Следы тяжелых металлов титруются совместно с кальцием и магнием; поэтому их маскируют перед титрованием цианидом калия или осаждают сульфидом натрия либо диэтилдитиокарбаминатом натрия. Практически все ионы, присутствующие в воде, можно замаскировать цианидом калия и триэтаноломином; не маскируются щелочные металлы, кальций и магний.

1,0 мл 0,0100 М раствора ЭДТА эквивалентен содержанию 0,408 мг Са; 0,561 мг СаО; 0,243 мг Mg; 0,403 мг MgO.

Реагенты

ЭДТА, 0,05 М раствор.

Аммиачный буферный раствор с pH 10 (67 г NH_4Cl и 570 мл 25%-ного NH_3 в 1 л раствора).

NaOH или KOH, 2 М растворы.

Металлоиндикаторы: эриохромовый черный Т; мурексид (вместо мурексида можно использовать флуорексон или кальцион), (смеси с хлоридом натрия в соотношении 1:100).

Выполнение определения. 1. *Определение суммы кальция и магния.* Отбирают пипеткой 10 мл анализируемого раствора из мерной колбы емк. 100 мл в коническую колбу для титрования емк. 100 мл, прибавляют 2 - 3 мл буферного раствора с pH 10, 15 мл воды, перемешивают и прибавляют на кончике шпателя 20 - 30 мг смеси эриохромового черного Т и хлорида натрия. Перемешивают до

полного растворения индикаторной смеси и титруют раствором ЭДТА до изменения окраски раствора из винно-красной в синюю.

2. *Определение кальция.* Отбирают пипеткой 10 мл анализируемого раствора в коническую колбу емк. 100 мл, прибавляют 2 - 3 мл растворов NaOH или KOH, разбавляют водой примерно до 25 мл, вводят 20 - 30 мг индикаторных смесей мурексида, флуорексона или кальциона с хлоридом натрия и титруют раствором ЭДТА до изменения окраски раствора от одной капли раствора ЭДТА.

Изменение окраски в конечной точке титрования зависит от выбранного металлоиндикатора. При использовании мурексида окраска изменяется из розовой в лилово-фиолетовую; при использовании флуорексона - из желтой с зеленой флуоресценцией в бесцветную или розоватую с резким уменьшением интенсивности флуоресценции; при использовании кальциона - из бледно-желтой в оранжевую. В последнем случае щелочную среду создают только 2 М раствором KOH.

3. *Определение магния.* Объем титранта, израсходованный на титрование магния, вычисляют по разности объемов ЭДТА, пошедшей на титрование при pH 10 и при pH 12.

Содержание CaO и MgO в растворе рассчитывают по формулам:

$$m_{CaO} = \frac{c_{EDTA} V_{EDTA}^a M_{CaO} V_k}{V_{aliquot} 1000}, \text{ г, где}$$

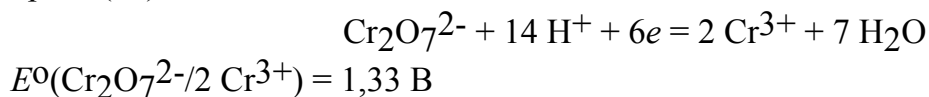
$$m_{MgO} = \frac{c_{EDTA} (V_{EDTA}^a - V_{EDTA}^b) M_{MgO} V_k}{V_{aliquot} 1000}$$

2.3. Окислительно-восстановительное титрование

Используемые методы основаны на реакциях окисления-восстановления. Их называют обычно по применяемому титранту, например, дихроматометрия, иодометрия, перманганатометрия, броматометрия. В этих методах в качестве титрованных растворов применяют соответственно $K_2Cr_2O_7$, I_2 , $KMnO_4$, $KBrO_3$ и т.п.

2.3.1. Дихроматометрия

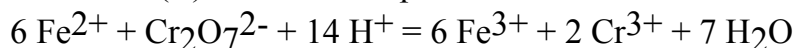
В дихроматометрии первичным стандартом является дихромат калия. Его можно приготовить по точной навеске, так как он легко очищается перекристаллизацией из водного раствора и долго сохраняет концентрацию постоянной. В кислой среде дихромат является сильным окислителем и применяется для определения восстановителей, сам он восстанавливается до хрома(III):



При титровании дихроматом калия применяют окислительно-восстановительные индикаторы - дифениламин, дифенилбензидин и т.п.

Определение железа(II)

Титрование железа(II) основано на реакции:



В процессе титрования повышается концентрация ионов железа(III) и потенциал системы $\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}$ возрастает, что приводит к преждевременному окислению индикатора дифениламина. Если прибавить к титруемому раствору фосфорную кислоту, то окраска индикатора резко изменяется в конечной точке титрования. Фосфорная кислота понижает окислительно-восстановительный потенциал системы $\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}$, образуя устойчивый комплекс с ионами железа(III).

Растворы солей железа(II) часто содержат ионы железа(III), поэтому перед титрованием ионы железа(III) необходимо восстановить. Для восстановления применяют металлы (цинк, кадмий и др.), SnCl_2 , H_2S , SO_2 и другие восстановители.

Реагенты

Дихромат калия, $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$, 0,05 М (1/6 $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$) раствор.

Соляная кислота, HCl , концентрированная с пл. 1,17.

Серная кислота, H_2SO_4 , концентрированная с пл. 1,84.

Фосфорная кислота, H_3PO_4 , концентрированная с пл. 1,7.

Цинк металлический, гранулированный.

Индикатор дифениламин, 1%-ный раствор в конц. H_2SO_4 .

Выполнение определения. Аликвотную часть раствора 10 мл пипеткой переносят в коническую колбу для титрования емк. 100 мл, добавляют 5 мл конц. HCl . Закрывают колбу маленькой воронкой, вносят 3 - 4 гранулы металлического цинка и нагревают на песочной бане (реакция должна идти не очень бурно) до

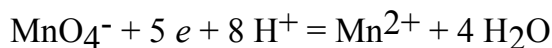
обесцвечивания раствора и полного растворения цинка. Охлаждают под струей холодной воды, добавляют 3 - 4 мл H_2SO_4 , охлаждают, добавляют 5 мл H_3PO_4 , 15 - 20 мл дистиллированной воды, 2 капли раствора дифениламина и титруют раствором дихромата калия до появления синей окраски.

Находят содержание по формуле:

$$m_{\text{FeO}} = \frac{c_{\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7} V_{\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7} M_{\text{FeO}} V_k}{V_{\text{aliquot}} 1000}$$

2.3.2. Перманганатометрия

В сильноокислой среде перманганат-ионы обладают высоким окислительно-восстановительным потенциалом, восстанавливаясь до Mn^{2+} , и их применяют для определения многих восстановителей:



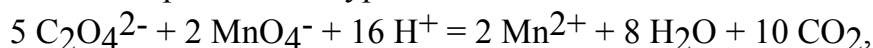
$$E^0(\text{MnO}_4^-/\text{Mn}^{2+}) = 1,51 \text{ В.}$$

При титровании перманганатом, как правило, не применяют индикаторы, так как реагент сам окрашен и является чувствительным индикатором: 0,1 мл 0,01 М раствора KMnO_4 окрашивает 100 мл воды в бледно-розовый цвет.

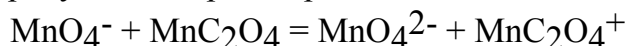
Стандартный раствор $\text{Na}_2\text{C}_2\text{O}_4$ готовят либо по навеске (точность до 0,0001 г), либо из фиксанала. Рабочий раствор KMnO_4 готовят в бутылки, содержащей 2 л дистиллированной воды, разбавлением рассчитанного количества 1 М раствора; полученный раствор тщательно перемешивают и закрывают сифоном с хлоридкальциевой трубкой.

Стандартизация раствора перманганата калия по оксалату натрия

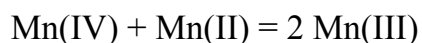
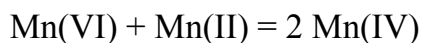
Реакция между оксалат-ионами и перманганат-ионами протекает сложно и не описывается часто приводимым уравнением:



хотя исходные и конечные продукты соответствуют приведенным в написанном уравнении. В действительности реакция протекает в несколько стадий, и для ее начала необходимо присутствие в растворе хотя бы следов Mn^{2+} :



Манганат-ион в кислом растворе быстро диспропорционирует:



Марганец(III) образует оксалатные комплексы состава $Mn(C_2O_4)_n(3-2n)^+$, где $n = 1, 2, 3$; они медленно разлагаются с образованием $Mn(II)$ и CO_2 . Таким образом, пока в растворе не накопится в достаточных концентрациях марганец(II), реакция между MnO_4^- и $C_2O_4^{2-}$ протекает очень медленно. Когда же концентрация марганца(II) достигает определенной величины, реакция начинает протекать с большой скоростью.

Реагенты

Перманганат калия, $KMnO_4$, 0,05 М (1/5 $KMnO_4$) раствор.

Серная кислота, H_2SO_4 , 2 М раствор.

Оксалат натрия, $Na_2C_2O_4$, 0,05 М (1/2 $Na_2C_2O_4$) раствор.

Выполнение определения. В колбу для титрования емк. 100 мл наливают 20 мл H_2SO_4 и нагревают до 80 - 90°C. В горячий раствор пипеткой вносят 10 мл раствора оксалата натрия и титруют раствором перманганата, причем в начале титрования следующую каплю раствора $KMnO_4$ прибавляют лишь после того, как совершенно исчезла окраска от предыдущей капли. Затем, увеличив скорость титрования, титруют до появления бледно-розовой окраски, устойчивой в течение 30 с.

**Перманганатометрическое определение окисляемости воды
(или водной вытяжки из почвы)**

Окисляемость воды или почвы обусловлена присутствием воднорастворимых органических веществ, способных к окислению. Окисляемость воды или водной вытяжки из почв определяют косвенным окислительно-восстановительным титрованием, для чего оттитровывают избыток окислителя, непрореагировавшего с органическими веществами. Так, органические вещества окисляют перманганатом в кислой среде, избыток перманганата вводят в реакцию с оксалатом натрия, а его избыток оттитровывают перманганатом калия. Заметное выделение оксида марганца(IV) мешает непосредственному оттитровыванию избытка перманганата точным объемом оксалата натрия.

Реагенты

Перманганат калия, $KMnO_4$, 0,05 М (1/5 $KMnO_4$) раствор.

Оксалат натрия, $Na_2C_2O_4$, 0,05 М (1/2 $Na_2C_2O_4$) раствор.

Серная кислота, H_2SO_4 , 1 М раствор.

Выполнение определения. Аликвотную часть анализируемого раствора (10 мл) переносят в коническую колбу для титрования, добавляют 20 мл серной кислоты, нагревают до 70-80°C и из бюретки вводят 10 мл стандартного раствора $KMnO_4$. Раствор должен при этом оставаться окрашенным. Если раствор обесветился, следует добавить еще 5 мл раствора $KMnO_4$. В нагретый раствор

прибавляют пипетку стандартного раствора и сразу после исчезновения окраски титруют раствором KMnO_4 до бледно-розовой окраски, устойчивой в течение 30 с.

Окисляемость, выраженную в моль (или ммоль) эквивалентов восстановителей, рассчитывают по формуле:

$$n_{\text{ox}} = (V_1 + V_2)c_1 - V_3c_2$$

где c_1 - концентрация раствора $1/5 \text{ KMnO}_4$, М

c_2 - концентрация раствора $1/2 \text{ Na}_2\text{C}_2\text{O}_4$, М

V_1 - объем раствора KMnO_4 , добавленный к аликвотной части, мл,

V_2 - объем раствора KMnO_4 , пошедшего на титрование избытка $\text{Na}_2\text{C}_2\text{O}_4$, мл,

V_3 - объем добавленного стандартного раствора $\text{Na}_2\text{C}_2\text{O}_4$, мл.

Иногда окисляемость выражают в углеродных единицах: $3n(\text{моль})/1000$ (г).

Оглавление

Введение	2
I. Программа курса	3
План лекций и контрольных работ	3
План практических занятий	4
Программа коллоквиумов	5
Коллоквиум №1	5
Коллоквиум №2	6
Коллоквиум №3	6
Литература	7
Рейтинговая оценка	8
II. Качественный анализ	9
1. Реакции катионов I группы	9
2. Реакции катионов II группы	11
3. Реакции катионов III группы	11
4. Реакции катионов IV группы	12
5. Реакции катионов V группы	14
6. Реакции катионов VI группы	15
7. Реакции анионов	16
III. Количественный анализ	18
1. Гравиметрические методы	18
Задача. Гравиметрическое определение серной кислоты в растворе	18
2. Титриметрические методы	20
2.1. Кислотно-основное титрование	22
Задача. Определение хлороводородной кислоты	24
2.2. Комплексонометрическое титрование	25
Задача. Определение кальция и магния при совместном присутствии	26
2.3. Окислительно-восстановительное титрование	27
2.3.1. Дихроматометрия	28
Задача. Определение железа(II)	28
2.3.2. Перманганатометрия	29
Задача. Перманганатометрическое определение окисляемости воды или водной вытяжки из почвы	30