

**Ш.А.Муталов, Ш.П.Нуруллаев,
Н.Ш.Рахматова, М.Г.Бекмуратова**

АНАЛИТИЧЕСКАЯ, ФИЗИЧЕСКАЯ И КОЛЛОИДНАЯ ХИМИЯ (Аналитическая химия)



**МИНИСТЕРСТВО ВЫСШЕГО И СРЕДНЕГО СПЕЦИАЛЬНОГО
ОБРАЗОВАНИЯ РЕСПУБЛИКИ УЗБЕКИСТАН**

ТАШКЕНТСКИЙ ХИМИКО – ТЕХНОЛОГИЧЕСКИЙ ИНСТИТУТ

**Ш.А. Муталов, Ш.П. Нуруллаев,
Н.Ш. Рахматова, М.Г. Бекмуратова**

**АНАЛИТИЧЕСКАЯ,
ФИЗИЧЕСКАЯ И
КОЛЛОИДНАЯ ХИМИЯ
(Аналитическая химия)**

**YOSHLAR NASHRIYOT UYI
ТОШКЕНТ – 2020**

УДК 543(075.8)

ББК 24.4я73

А 64

Аналитическая, физическая и коллоидная химия (Аналитическая химия): учебник / Ш.А. Муталов, Ш.П. Нуруллаев, Н.Ш. Рахматова, М.Г. Бекмуратова. - Ташкент : Yoshlar nashriyot uyi, 2020. - 328 с.

Аналитическую химию следует понимать, как научную дисциплину, которая в течение многих лет развивает и применяет методы, средства и общую методологию получения всей информации о составе (элементом, молекулярном, групповом, фазовом, вещественном, структурном, локальном) и природе вещества в пространстве и времени.

Исходя из этого содержание учебника охватывает теорию и практику (основные проблемы и методы анализа) аналитической химии в современном этапе развития техники и технологии производства. Учтены некоторые рекомендации комиссии по аналитической химии Федерации европейских химических обществ и рассмотрены проблемы, понятия и методы аналитической химии.

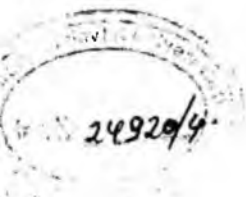
В книге обсуждаются общие проблемы выбора методов качественно и количественного анализа образцов, проба подготовки и конкретные примеры для выполнения лабораторных работ по аналитической химии.

Книга предназначена для использования при прохождении курса аналитической химии студентами технологических Вузов, научными сотрудниками, магистрантами, докторантами, а также работниками химических лабораторий.

Рецензенты:

доктор химических наук, профессор **Р.А. Назирова**

доктор химических наук, профессор **Т.А. Азизов**



© Ш.А. Муталов, Ш.П. Нуруллаев,
Н.Ш. Рахматова, М.Г. Бекмуратова

© YOSHLAR NASHRIYOT UYI,
2020

ISBN 978-9943-6679-5-2

ВВЕДЕНИЕ

Развитие химической, нефти-газовой и пищевой промышленности Республики Узбекистан – одно из важнейших условий технического прогресса и укрепления экономической стабильности страны. Нет ни одной отрасли народного хозяйства, не связанной с применением аналитической химии. Поэтому столь большое внимание уделяется химическому образованию студентов в технических вузах нашей республики.

Аналитическая химия, зародившаяся в недрах химической науки и впитавшей в себя современные достижения смежных наук: математики, физики, электроники, кибернетики, информатики, биохимии, является общепрофессиональной дисциплиной и его следует понимать, как научную дисциплину, которая развивает и применяет методы, средства и общую методологию получения информации о составе (элементом, молекулярном, групповом, фазовом, вещественном, структурном, локальном) и природе вещества в пространстве и времени. Аналитическая химия, будучи наукой междисциплинарной, включает в себя множество разнообразных методов, использующих различные химические, физические, а, в последнее время, и биологические явления. **Учебник предназначен для освоения методов качественного и количественного анализа различных веществ и включает в себя традиционные и инновационные учебные материалы, позволяющие обеспечить изучение общеобразовательных и общепрофессиональных дисциплин и других профессиональных модулей обучения в ВУЗах.**

В учебнике также представлен материал, являющийся введением в аналитическую химию, позволяющий ознакомиться с основными понятиями и теоретическим фундаментом этой науки, а также с некоторыми широко используемыми методами качественного и количественного анализов. Учебные процессы дополняются элек-

тронными образовательными ресурсами которые содержат теоретические и практические модули с интерактивными упражнениями и тренажерами, мультимедийные объекты, ссылки на дополнительные материалы и ресурсы в интернете.

Аналитическая химия и, в частности, качественный анализ имеют огромное научное и практическое значение, в химической, нефтехимической, пищевой и других родственных отраслей производства, представляя совокупность методов исследования веществ и их превращений. Важнейшую роль она играет также и в смежных с химией областях науки-*минералогии, геологии, физиологии, микробиологии, а также в медицинских, агрономических и технических науках*. Почти при всяком научном исследовании, так или иначе соприкасающемся с химическими явлениями, приходится пользоваться методами аналитической химии.

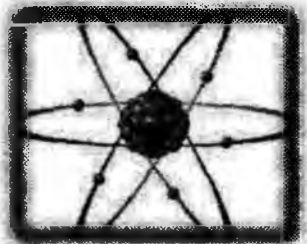
Ранее от аналитической химии требовалось дать заключение только о химическом составе образца. Сейчас от современного специалиста по аналитической химии ждут ответ, позволяющий решить проблему в целом. Например, по данным о составе дождевой воды в конкретном регионе обосновать признаки источника загрязнения атмосферного воздуха. На основе анализа нефтяных пятен на море определить признаки виновника аварийного сброса нефтяных углеводородов. Кроме того, по методам аналитической химии можно определять эффективность воздействия на реакционную систему оценить значимость различных факторов влияния, выбрать оптимальный катализатор, ингибитора процесса и установить оптимальный технологический режим.

Выполнение любого реального эксперимента производится с помощью высокопроизводительных физических методов с чувствительностью на уровне до 10^{-6} - 10^{-8} моль/л. Комбинирование методов позволяет определять до 10^{-10} моль/л, а в отдельных случаях до 10^{-13} и даже 10^{-20} моль/л. Однако, наиболее распространен все же *макротметод*, являющийся наиболее удобным методом для изучения количественного состава веществ органического или неорганического происхождения.

Данная книга является попыткой изложить концептуальные основы аналитической химии, рассмотреть ее исследовательские обо-

рудование, принципы основы аналитическим процессом (от отбора пробы до получения результата) и способы обработки полученных данных, изложить материал на базе концепции взаимосвязи элементов триады: проблема- объект и метод исследования.

При рассмотрении методов использован системный подход, обоснованные зарубежными аналитиками. Поэтому некоторые дополнения и изменения, внесенные в учебник, могли быть лучше и точнее. В связи с этим авторы учебника будут благодарны всем, кто сделает замечания и даст полезные советы, которые, несомненно, будут учтены при переиздании книги. Авторы считают своим приятным долгом выразить глубокую признательность сотрудникам кафедры аналитической химии Казанского национального исследовательского технологического университета Российской Федерации за ценные советы и замечания, сделанные при чтении рукописи переработанного учебника.



Часть - I

АНАЛИТИЧЕСКАЯ ХИМИЯ

Глава 1. Проблемы и методы аналитической химии

1. Проблемы, объекты и методы анализа вещества

Для получения достоверного и обоснованного научного и практического результата в химии и химической технологии, а также родственных отраслей производства необходимы: правильная постановка задачи исследования, обоснованный выбор объекта изучения - явления или процесса, вещества или материала - в соответствии с задачей работы, тщательная разработка методики исследования с определением нужных для этого методов изучения выборного объекта. Разработка методики сама по себе является трудной задачей. Правильные методические разработки облегчают выявление искомых свойств и особенностей изучаемого предмета.

Применяемые в аналитической химии методы исследования можно классифицировать, исходя из сущности процесса, происходящих при изучении веществ, либо по характеру получаемой информации. Можно разделить методы на три основные большие группы:

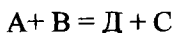
- *Химические*, основанные на химических реакциях изучаемого вещества с реагентом;

- *Физические*, в которых измеряется свойство, непосредственно зависящее от природы атомов и молекул и их концентрации в взятом веществе.

- *Физико-химические*, в которых определяются изменения физических свойств системы (поглощение или коэффициента преломле-

ния света, электропроводность, ЭДС и др) в результате химических или электрохимических реакций.

III. Химические методы применяются по типам химических реакций и по вариантам их проведения. Например, для реакции:



возможные типы реакций следующие: осаждение малорастворимого продукта ($D\downarrow$ и $C\downarrow$), выделение газа ($D\uparrow$ или $C\uparrow$), окисление и восстановление с участием пар A/C и D/B , протолитические реакции с участием ионов H_3O^+ , OH^- , молекул воды, спиртов, аминов и др, комплексобразование, образование окрашенного продукта (поглощающего свет в видимой области спектра). Химические методы применяются также для разделения компонентов друг от друга и маскировки вмещающих примесей.

Физические методы анализа классифицируют по природе и величине энергии взаимодействия с пробой:

- спектральные, в основе которых лежит взаимодействие с энергией фотонов;
- термические, основанные на взаимодействии с тепловой энергией;
- радиометрические, основанные на взаимодействии образца с радиоактивного распада. В физико-химических методах сочетаются селективность химических методов. Классификация физико-химических методов представлен на таблице № 1

Задачи химии возникли ещё со времён появления человека. Поскольку человек всегда так или иначе имел дело с химическими веществами, его первые эксперименты с огнём, дублием шкур, приготовлением пищи можно назвать зачатками практической химии. Постепенно практические знания накапливались, и в самом начале развития цивилизации люди умели готовить некоторые краски, эмали, яды и лекарства. Вначале человек использовал биологические процессы, такие, как брожение, гниение; позже, с освоением огня, начал использовать процессы горения, спекания, сплавления. Использовались окислительно-восстановительные реакции, не протекающие в живой природе — например, восстановление металлов из их соединений. Такие ремёсла, как металлургия, гончарство, стеклоделие, крашение, парфюмерия, косметика, достигли значительного развития ещё до начала нашей эры. Например, состав современного

Классификация физико-химических методов.

Группа методов	Методы
Спектральные	Молекулярно-абсорбционная спектроскопия в видимой, ультрафиолетовой и инфракрасной областях спектра Флуориметрия, Спектроскопия комбинационного рассеяния. Методы без регистрации спектра (фотокolorиметрия, турбидиметрия, нефелометрия) Атомно-эмиссионная спектроскопия Атомно- абсорбционная спектроскопия Рентгеновская спектроскопия Рентген флуоресцентная спектроскопия и др.
	Кондуктометрический метод. Кулонометрический метод. Потенциометрический метод. Вольтаперометрический метод. Электроосаждение.
Сорбционные	Ионообменная хроматография. Газожидкостная хроматография. Жидкостно-жидкостная хроматография Ионная хроматография. Ион-эксклюзионная хроматография Газодсорбционная хроматография Тонкослойная хроматография.
Кинетические	Кинетические Каталитические Проточно-инжекционные

бутылочного стекла практически не отличается от состава стекла, применявшегося в 4000 году до н. э. в Египте. Хотя химические знания тщательно скрывались жрецами от непосвящённых, они всё равно медленно проникали в другие страны. К европейцам химическая наука попала главным образом от арабов после завоевания ими Испании в 711 году. Известно, что в Египте уже в 3000 году до н. э. умели получать медь из её соединений, используя древесный уголь в качестве восстановителя, а также получали серебро и свинец. Постепенно в Египте и Месопотамии было развито производство бронзы, а в северных странах — железа. По аналогии со строением письма они заключили, что как речь делится на слова, а слова состоят из букв, так и все вещества состоят из определённых соединений (молекул), которые в свою очередь состоят из неделимых элементов (атомов). Платон развил учение Эмпедокла: каждому из этих элементов соответствовал свой цвет и своя правильная

пространственная фигура атома, определяющая его свойства: огню — красный цвет и тетраэдр, воде — синий и икосаэдр, земле — зелёный и гексаэдр, воздуху — жёлтый и октаэдр. По мнению Платона, именно из комбинаций этих «кирпичиков» и построен весь материальный мир. Учение о четырёх превращающихся друг в друга было унаследовано Аристотелем.

- Современная химия включает в себя химическую теорию, химический синтез, химическую технологию и аналитическую. Уже в самых ранних химических исследованиях виден аналитический аспект.

Мы не можем обойтись без знания о составе и свойствах веществ и материалов, используемых в повседневной жизни, находящихся в окружающем его мире от земных недр до космоса: о далеких и близких, макроскопических и микроскопических, природных и синтетических.

Информацию о них человеческое общество получает с помощью аналитических методов исследования. Определяются элементный и молекулярный составы, полимерный характер, ионы, активные функциональные группы и структурные фрагменты. Вещество может быть индивидуальным или смесью. Компоненты, не предусмотрены стандартом, поэтому они рассматриваются как примеси. Содержание компонентов и примесей может варьировать от десятков массовых процентов до 10^{-7} - 10^{-10} % масс. Компоненты могут быть распределены равномерно и неравномерно, форма существования их может меняться всегда во времени. Содержание вредных и посторонних примесей строго контролируется. На каждый произведенный продукт выдается сертификат качества, соответствие требованиям Госстандарта и др. Анализ становится все более дорогим и ресурсоемким. Но без анализа нет должного качества товарного продукта и тогда выигрывает конкурент. Аналитический контроль стал необходимостью на каждой стадии технологического процесса. Технология должна быть безотходной. Продукты питания, вода и воздух непрерывно подвергаются строгому контролю.

Разнообразие объектов исследования обуславливает многочисленность методов анализа. Традиционные аналитические методы дополняются и преобразуются. Аналитическая служба выбирает экспрессные, высоко чувствительные и селективные методы анализа. Ежегодно синтезируются тысячи новых веществ и материалов. Для них зачастую

нет подходящих методов анализа объектов. Поэтому аналитические методы анализа непрерывно совершенствуются, используя достижения технического прогресса. За создание, обоснование и правильное использование методов анализа до настоящего времени отвечала аналитическая химия. Ее становлению мы обязаны трудам известных химиков. В России М.В.Ломоносову и его ученикам, Д.И.Менделееву, Н.А. Меншуткину, Н.А.Чугаеву, М.А.Ильинскому, Ф.М. Флавицкому, Н.А.Тананаеву, А.М.Васильеву, А.П.Алимарину, А.К.Бабко, Л.А.Кульбергу, В.Н.Алексееву, А.П.Крепков И.М. Коренману и многим другим, а в Узбекистане А.Новикову, А.Л.Маркман, Ш.Т.Талипову, Г.Джиянбаева, К.З.Рахматуллаеву и др.

Аналитическая химия прошла путь от пробирочных методов до многокомпонентного компьютеризированного анализа. Она создала теорию аналитических методов, накопила базу данных по химическим и физическим свойствам веществ и материалов, на которой стало возможным составление компьютерных программ управления, автоматизированных анализом. Впитав в себя достижения смежных наук, аналитическая химия превратилась в современную аналитику, во многом отличающуюся от классической. Рассмотрим, что является предметом аналитики и каковы методы анализа.

Аналитическая химия позволяет решать многие следующие задачи:

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

Аналитическая химия не просто дисциплина, накапливающая и систематизирующая знания; эта наука имеет огромное практическое значение в жизни общества, она создает средства для химического анализа и обеспечивает его осуществление - в этом ее главное предназначение.

Аналитическая химия представляет методы и средства, необходимые для того, чтобы заглянуть в материальный мир с целью отве-

та на основные вопросы, касающейся материала образца: **Что? Где? Сколько?** Каковы расположение, структуры, форма? **Аналитическая химия** - занимается поиском новых, улучшенных средств определения химического состава природных и искусственных материалов. Степень загрязнения окружающей среды часто оценивают при помощи тестов на предполагаемые загрязнители, используя средства и методы аналитической химии.¹



¹ (Аналитическая химия Г.Кристиан 2009г 1т 18 ст)



II. Количественный анализ – заключается в определении количественного содержания отдельных составных частей сложного вещества.

Количественные химические методы классифицируют:

Гравиметрический (весовой) метод анализа основан на выделении определяемого вещества в чистом виде и его взвешивании.

Гравиметрические методы по способу получения продукта реакции:

а) химиогравиметрические методы основаны на измерении массы продукта химической реакции;

б) электрогравиметрические методы основаны на измерении массы продукта электрохимической реакции;

в) термогравиметрические методы основаны на измерении массы вещества, образующегося при термическом воздействии.

Аналитическая химия для сельского хозяйства и промышленности приобретает огромное значение. С помощью химического анализа осуществляют анализ промышленного сырья и готовой продукции, контроль технологических процессов во многих отраслях промышленности, химическое исследование полезных ископаемых в геологии. В настоящее время задачей повышения урожайности сельскохозяйственных культур и продуктивности животноводства тесно

связана с изучением состава почв, определением в них макро и микроэлементов, с анализом удобрений и сельско хозяйственных ядов, а также с постоянным контролем качества продукции растениеводства и животно водства.

Исходя из этого теоретическую и методическую основу агрохимического анализа составляет аналитическая химия. Особенно важное значение для сельского хозяйства имеет количественный анализ. Расход различных химических веществ (извести, гипса, азот ных, фосфорных, калийных удобрений и т.п) на единицу площади рассчитывает исходя из химического состава почвы. Кроме того, чтобы правильно использовать имеющееся удобрение, необходимо знать содержание в нем главного питательного вещества (например, азота, P_2O_5, O_2), которое может изменяться при хранении исходного вещества что определяют методами количественного анализа. Знание аналитической химии необходим при изучении специальных дисциплин: почвоведения, общего земледелия, агрономической химии, физиологии животных и растений, микробиологии, химической защиты растений, процессов переработки продукции сельского хозяйства. Без аналитической химии немислима правильная постановка агрохимического эксперимента.

В последние годы география применения аналитической химии стала бурно расширяется, что учебная литература уже с трудом поспевает за темпами ее развития. Постоянно возникают новые методы, зачастую основанные на достаточно сложных физических явлениях и высоких технологиях приборостроения. В этом море методов порой нелегко бывает сориентироваться даже специалисту, получившему высшее химическое образование лишь несколько лет назад. Остро назрела необходимость издания своего рода «путеводителя» различным методам химического анализа, учебника, охватывающего воедино как традиционные, так и современные методы и позволяющего читателю получить достаточно точное представление о современном состоянии дел, задачах и перспективах развития аналитической химии. Такие учебники — большая редкость даже во всемирном масштабе.

В книге немецкого профессора Матиаса Отто «Современная аналитическая химия» рассмотрены общие основы аналитической хи-

мии, химические, спектроскопические и электрохимические методы анализа - как вполне традиционные, так и самые современные (например, ИК-спектроскопия в ближней области или двумерная спектроскопия ЯМР). Подробно изложены различные варианты хроматографических методов, ставших в настоящее время едва ли не самыми популярными методами химического анализа, современные методы математической обработки результатов химического анализа и, наконец, наиболее актуальные проблемы аналитической химии - автоматизация анализа, анализ материалов, биологических объектов и объектов окружающей среды.

2. Предмет аналитической химии и история его развития

Аналитическая химия как наука начала развиваться в XVII веке, когда Р.Бойль (1627-1691) ввел понятия об химических элементах, привел в систему все известные до неё качественные реакции и предложил ряд новых реакций, заложив основы анализа «мокрым путем», т.е. анализ после перевода веществ в растворённую форму, которая легла впоследствии в основу всех аналитических реакций. Его то и считают основоположником аналитической химии.

В XVIII веке Т.Бергман (1735-1784) ввел метод выделения из растворов катионов целыми группами и было положено начало систематическому ходу анализа, которым пользуются и в настоящее время.

В это же время М.В.Ломоносов (1711-1765) открыл метод микроскопического анализа, а в количественном анализе впервые применил метод взвешивания исходных и образующихся при химических реакциях веществ. Закон сохранения массы веществ, открытый и экспериментально подтвержденный М.Ломоносовым в 1756 г. явился теоретической основой количественного анализа.

Гравиметрия получила развитие в XVII веке, а титриметрия в XVIII и XIX веках. В 1829 году Гей-Люссак при титриметрическом определении серебра достиг точности 0,15% относительной погрешности. Учебники по аналитической химии стали появляться в 1800-х годах.²

² (Аналитическая химия Г.Кристиан, 2009г 1том, 19 ст)

(Большой вклад в развитии аналитической химии в Узбекистане внес академик Ш.Т. Талипов (1908-1994), который более 40 лет возглавлял кафедру аналитической химии Ташкентского Госуниверситета.)

Современная химия включает в себя химическую теорию, химический синтез, химическую технологию и аналитическую химию. Уже в самых ранних химических исследованиях виден аналитический аспект. В ходе переработки полезных ископаемых, получения лекарств, поисков «эликсира жизни» или попыток превратить неблагородные металлы в золотовещества необходимо было разделять, разлагать и, наконец, определять. В ходе общего развития химии развивалась и техника химико-аналитического эксперимента. Уже к XIX веку аналитическая химия сформировалась как вполне самостоятельная отрасль химии. Один из ее представителей, Я. Берцелиус (1779-1848), писал: в ходе качественного анализа необходимо установить, какие из веществ, которые, как можно предполагать, содержатся в образце, действительно в нем находятся, и одновременно доказать, что никаких других веществ в нем нет.

Уже в 1821 г. К.Пфафт издал «Пособие по аналитической химии для химиков, государственных врачей, аптекарей, экономистов и рудознатцев».

В 1894г. В. Оствальд публикует книгу «Теоретические основы аналитической химии». В ней он впервые описывает многие явления аналитической химии с точки зрения физической химии дисциплины, бурно развивавшейся в то время. Сейчас физико-химические основы составляют лишь один из разделов аналитической химии. Помимо них, для аналитической химии важное значение имеют основы неорганической химии, например, в связи с проблемами элементного анализа. Хроматографическое определение органических веществ было бы невозможно без использования теоретических представлений органической химии. В связи с развитием в середине XX века высоко эффективных спектроскопических и хроматографических методов потребовалось использовать в аналитической химии многие идеи из области физики, измерительной техники, информатики, материаловедения, а в последнее время — также биологии и генной инженерии.

Таким образом, аналитическая химия в настоящее время представляет собой междисциплинарную отрасль знаний. Она в значительной степени определяет общий прогресс в науке, технике, медицине. Она необходима для производства как сверхбольших интегральных схем, так и продуктов питания, лекарств и другой промышленной продукции. Методы химического анализа применяют в клинических испытаниях, для контроля качества питьевых, природных, сточных вод, для определения следов пестицидов или тяжелых металлов в почвах. В них нуждаются археологи и музейные работники, например, для установления подлинности произведений искусства или древних кладов.

Появились методы, позволяющие определять следовые, т.е. весьма незначительные, количества элементов или химических соединений. Круг задач аналитиков стал включать в себя и установление структуры молекул или твердых тел. Сейчас перед аналитической химией стоят также задачи контроля производственных процессов и состояния окружающей среды, разработка соответствующих систем анализа и химических датчиков.

Задачи аналитической химии можно сформулировать следующим образом:

Аналитическая химия занимается разработкой методов, аппаратуры и общей стратегии исследования качественного и количественного состава веществ и отдельных химических компонентов, а также их пространственной структуры и изменения во времени. Предмет исследования аналитика называется образцом (пробой). Это может быть, к примеру, сточная вода, сталь или объект неизвестной химической природы. Прежде чем приступить непосредственно к анализу образца, необходимо четко сформулировать цель анализа. Необходимо, в частности, ответить на следующие вопросы.

• *Что следует проанализировать?* Иными словами, что представляет собой объект анализа? В простейшем случае это может быть индивидуальное химическое соединение, строение которого необходимо установить. Однако, если речь идет о более сложном образце - промышленном материале, почве, воздухе, - необходимо прежде всего решить, как произвести отбор пробы и как обеспечить ее представительность.

• Какую информацию следует получить в результате анализа? Требуется ли установить состав образца в целом или строение его поверхности? Следует ли проводить полный анализ раствора или можно ограничиться измерением его значения рН?

Таким образом, аналитик не только разрабатывает методику и выполняет собственно анализ. Его участие необходимо в процессе постановки конкретной задачи, при отборе проб и интерпретации результатов. При выполнении анализа приходится идти на своего рода компромиссы, поскольку ни одна лаборатория не располагает полным набором всевозможного оборудования. Методические возможности аналитика неизбежно ограничены имеющимся оборудованием, опытом работы лаборатории и квалификацией персонала.

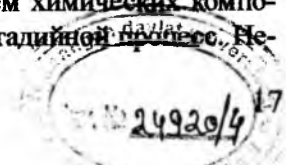
Сферы задач аналитической химии - согласно приведенном выше данным рассмотрим основные классы задач, решаемых аналитиками. Если требуется установить состав образца, это означает, что необходимо определить содержащиеся в нем элементы либо химические соединения. В соответствии с этим различают элементный анализ и вещественный анализ. Для установления структуры молекул или твердых тел используют термин «структурный анализ».

Задача аналитической химии – охарактеризовать материю с химической точки зрения и ответить на два важных вопроса: «что?» (*качественный анализ*) и «сколько?» (*количественный анализ*). Все что мы используем и потребляем, состоит из химических веществ (химических соединений), и знание химического состава многих веществ важно для повседневной жизни.

Качество промышленной и пищевой продукции часто зависит от соотношения в ней химических веществ, поэтому определение их содержания необходимая операция в ходе контроля качества. Так, содержание углерода в стали определяет качество, а чистота лекарственных препаратов их эффективность действия в организм больного.

Элементный и вещественный анализ исследуемых объектов

Состав любого образца можно исследовать как с точки зрения природы, так и количеств содержащихся в нем химических компонентов. Химический анализ сложный многостадийный процесс. Не-



посредственному анализу предшествует выбор или разработка схемы его проведения на основании данных о природе и характеристикам объекта анализа, возможной экономичности и т.д. в целом анализ складывается из следующих основных стадий: пробоотбор, пробоподготовка (вскрытие пробы, отделение мешающих компонентов или их маскирование, концентрирование определяемого компонента, перевод его в аналитически активную форму), получение и измерение аналитического свойства (аналитического сигнала), обработка результатов измерений и оперативная проверка точностных показателей. На практике некоторые из указанных стадий могут отсутствовать. Иногда нет необходимости растворять пробу или проводить предварительное концентрирование и разделение. Эти этапы достаточно часто исключаются, например при анализе методом эмиссионной спектроскопии, не пламенным вариантом атомной абсорбции, при измерении ИК-спектров. Все стадии аналитического процесса равноценны. Какая-либо ошибка на любой из стадий может оказать влияние на результат анализа в целом.

Качественный анализ - процесс установления состава образца с точки зрения природы, содержащихся в нем компонентов называется качественным анализом. Результат качественного анализа — ответ «да-нет»: содержится рассматриваемое вещество либо элемент в пробе или не содержится. В классическом курсе неорганического качественного анализа для ответа на этот вопрос используют схему разделения, завершающуюся обнаружением отдельных элементов с помощью соответствующих химических реакций. В настоящее время вопросы качественного анализа возникают прежде всего в связи с обнаружением следовых количеств веществ: примесей в полупроводниковых материалах, загрязнений в воздухе, запрещенных медицинских препаратов в биологических объектах или побочных продуктов в образцах химической продукции. Основание для принятия решения о наличии компонента в образце — величина *аналитического сигнала*. В простейшем случае эффекты, связанные с наличием компонента, можно наблюдать визуально, например, появление черной окраски осадка сульфида при обнаружении меди действием сероводорода. Если окраска достаточно интенсивна, можно сделать вывод о том, что данный элемент в пробе присутствует.

Мы как бы сравниваем окраску образца с некоей подразумеваемой цветовой шкалой. Подобные шкалы действительно существуют и могут быть использованы в методах полуколичественного и количественного анализа, в том числе инструментальных.

Таким образом, различие между качественным и количественным анализом достаточно условное. Можно трактовать качественный анализ как разновидность количественного, когда оценка величины сигнала производится достаточно грубо, приближенно.

Для надежного доказательства наличия или отсутствия компонента в пробе необходим объективный критерий. Таковым может служить предел обнаружения компонента данным методом. Предел обнаружения — это наименьшее количество или концентрация компонента, которое еще может быть обнаружено с помощью данной методики. А поскольку соответствующая концентрация может быть установлена только с помощью градуировки, то выходит, что для объективного решения вопроса о наличии или отсутствии компонента в пробе необходим количественный анализ. На практике применение той или иной методики качественного анализа зависит от конкретной задачи. При этом никогда не ставится вопрос о доказательстве полного отсутствия некоторого элемента или соединения, а лишь о том, превышает ли его содержание ту или иную границу. В соответствии с этим и выбирают конкретную методику.

Количественный анализ — задача количественного анализа — определить количество элемента или соединения. Вместо абсолютного количества нас может интересовать концентрация (при анализе растворов) или массовая доля (при анализе твердых проб).

В основе количественного анализа лежит точное измерение величины аналитического сигнала. В простейшем случае аналитическим сигналом может служить масса (в гравиметрическом методе) или интенсивность окраски. Но бывает, что измерению сигнала предшествует некая сложная процедура, например, возбуждение атомов элемента с помощью лазера. Следует различать методы, основанные на измерении интенсивности сигнала в единственной измерительной позиции (например, измерение свет поглощения при одной длине волны), и методы, в которых используют несколько измерительных позиций (регистрация полного спектра поглощения в

оптических методах анализа). Методы первой группы называют одномерными. Они пригодны лишь для однокомпонентного анализа. Методы, использующие несколько измерительных позиций, называются двумерными. Их можно использовать и для многокомпонентного анализа.

Как правило, классические методы такие, как гравиметрия и титриметрия являются одномерными. К двумерным методам относятся многие инструментальные: спектроскопические, хроматографические, электрохимические. Данные, полученные с помощью двумерных методов, можно представить в виде кривой на плоскости. Вещества, которые применяют в процессе анализа, называют *химическими реактивами*, или *реагентами*. Их различают по чистоте, области применения и целевому назначению. По области применения реактивы разделяют на индикаторы (инд.), красители для микроскопии (к.д.м.), для хроматографии (д.хр.), для фотографии (фото), для криоскопии (кр.), для спектроскопии (спектр.), для люминофоров (лмф.), фармакопейные (фарм.) и специальные (спец.). Отдельно выделяют реактивы, применяемые в биохимии, биохимические препараты. По своей чистоте реактивы указанного типа предназначены исключительно для своей области, они не содержат веществ, примесей, мешающих их применению в ней. Это не означает, что в них не содержатся примеси, не мешающие применению в других областях.

3. Аналитик как «ученый-детектив»

Первоначально задачи аналитической химии ограничивались установлением состава веществ или главных компонентов в их смесях. Затем появились методы, позволяющие определять следовые, т.е. весьма незначительные, количества элементов или химических соединений. Круг задач аналитиков стал включать в себя и установление структуры молекул или твердых тел. Сейчас перед аналитической химией стоят также задачи контроля производственных процессов и состояния окружающей среды, разработка соответствующих систем анализа и химических датчиков.

Задачи аналитической химии можно сформулировать следующим образом:

Аналитическая химия занимается разработкой методов, аппаратуры и общей стратегии исследования качественного и количественного состава веществ и отдельных химических компонентов, а также их пространственной структуры и изменения во времени. Предмет исследования аналитика называется образцом (пробой). Это может быть, к примеру, сточная вода, сталь или объект неизвестной химической природы.

Прежде чем приступить непосредственно к анализу образца, необходимо четко сформулировать цель анализа. Необходимо, в частности, ответить на следующие вопросы.

• *Что следует проанализировать?* Иными словами, что представляет собой объект анализа? В простейшем случае это может быть индивидуальное химическое соединение, строение которого необходимо установить. Однако, если речь идет о более сложном образце промышленном материале, почве, воздухе, — необходимо прежде всего решить, как произвести отбор пробы и как обеспечить ее представительность.

• *Какую информацию следует получить в результате анализа?* Требуется ли установить состав образца в целом или строение его поверхности? Следует ли проводить полный анализ раствора или можно ограничиться измерением его значения рН?

• *Зачем производится анализ?* Предполагается ли на основе его результатов наложение штрафа на промышленное предприятие или необходимо установить, превышена ли предельно допустимая концентрация диоксидов в окружающей среде? Или заказчик вообще не знает, для чего ему нужны будут результаты анализа? Предмет аналитической химии и ее общественная роль. Таким образом, аналитик не только разрабатывает методику и выполняет собственно, анализ. Его участие необходимо в процессе постановки конкретной задачи, при переотборе и интерпретации результатов. При выполнении анализа приходится идти на своего рода компромиссы, поскольку ни одна лаборатория не располагает полным набором всевозможного оборудования. Методические возможности аналитика неизбежно ограничены имеющимся оборудованием, опытом работы лаборатории и квалификацией персонала.

На основе выше приведенных данных задачей аналитической химии являются:

■ обнаружение, идентификация и определение составных частей (атомов, ионов, радикалов, молекул, функциональных групп) анализируемого объекта.

Соответствующий раздел аналитической химии - качественный анализ - то есть, измерение количества (концентрации или массы) составных частей анализируемого объекта или их количественных соотношений.

Соответствующий раздел аналитической химии — количественный анализ, то есть определение последовательности соединения и взаимного расположения отдельных составных частей в анализируемом объекте.

Соответствующий раздел аналитической химии - структурный анализ, то есть определение изменения природы и концентрации составных частей объекта во времени. Это важно для установления характера, механизма и скорости превращений, в частности для контроля технологических процессов в производстве.

Во многих методах аналитической химии используются последние достижения естественных, технических наук. Поэтому вполне закономерно рассматривать аналитическую химию как междисциплинарную науку. Методы аналитической химии широко реализуются в самых разнообразных производствах. Например, в нефтехимии, металлургии, при получении кислот, щелочей, соды, удобрений, органических продуктов и красителей, пластических масс, искусственных и синтетических волокон, строительных материалов, взрывчатых веществ, поверхностно-активных веществ, лекарственных препаратов, парфюмерии.

И нефтехимии, и металлургии требуется аналитический контроль исходного сырья, промежуточных и конечных продуктов производства. Получение особо чистых веществ, в частности полупроводниковых материалов, невозможно без определения примесей на уровне до $10^{-9}\%$. Химический анализ необходим при поиске и оценке полезных ископаемых. Многие выводы геохимии базируются на результатах химического анализа. Необходимо постоянно анализировать продукты сельскохозяйственного и пищевого

производства, особенно на присутствие ядохимикатов (гербицидов, дефолиантов), тяжелых металлов (ртути, свинца, кадмия и т.п.) и канцерогенных веществ (полициклических углеводородов, диоксидов).

Эффективное ведение сельскохозяйственного производства требует постоянного и систематического анализа почв, кормов, удобрений.

Наблюдение за состоянием окружающей среды - вод, атмосферного воздуха, почв - также требует проведения аналитических определений разнообразных загрязнений. Огромное значение имеет химический анализ для наук биологического цикла.

Пример, выяснение природы белка-задача, в сущности политическая, поскольку требуется выяснить, какие аминокислоты входят в состав белка и в какой последовательности они связаны.

В медицине методы аналитической химии широко применяют при проведении разнообразных биохимических анализов.

Даже гуманитарные науки используют методы аналитической химии. На первом месте среди них стоит, пожалуй, археология. Результаты химического анализа предметов древности служат источником важной информации, позволяющим делать выводы о происхождении предметов и их возрасте.

Развитие криминалистики также немыслимо без современных методов аналитической химии.

Как и в археологии, в ней чрезвычайно важны методы, не разрушающие исследуемый образец: локальный анализ, идентификация веществ.

4. Классификация методов анализа

Классификация методов анализа может быть проведена по природе анализируемых составных частей объекта. Если таковыми составными частями объекта являются изотопы, то анализ называют изотопным, элементы-элементным (атомно-ионным), функциональные группы - структурно групповым (функциональным), молекулы-молекулярным, формам существования анализируемой частицы - вещественным или формами вид анализа показывает, какой способ, специальный прием или признак используют при выполнении определения. Если в основу анализа положен способ пе-

реведения пробы в анализируемую форму, то различают мокрый (с растворением) и сухой (без растворения); полнота определения всех компонентов пробы полный и частичный; полнота использования анализируемого объема или поверхности пробы - валовый и локальный, характер сохранения целостности пробы- деструктивный (разрушающий) и не деструктивный (неразрушающий);

Часто элементарные составные части в объектах присутствуют в разных формах- степенях окисления. Например, железо может присутствовать в степенях окисления 0, +2 и +3; формой же существования его могут быть оксиды, сульфиды, соли. Установлением форм существования занимается вещественный и(или) фазный анализ. Последний позволяет проводить анализ включений в неоднородных объектах, например минералах.

Метод анализа - совокупность приемов определения химического состава независимо от конкретной природы определяемого компонента и анализируемого объекта.

По природе и причине возникновения измеряемого свойства выделяют: *химические, физико-химические, физические и биологические* методы анализа.

И химических методах причиной возникновения, изменения или исчезновения фиксируемого свойства является химическая реакция. В качественном анализе таким свойством являются *внешние эффекты*-образование или исчезновение осадка, выделение газа, появление, изменение или исчезновение окраски и свечения.

В количественном анализе измеряемым свойством является объем раствора одного из взаимодействующих веществ или масса образующегося продукта. В некоторых физико-химических и физических методах причиной аналитических эффектов является изменение состояния электронов или ядер атомов в результате энергетического воздействия на пробу. Аналитический отклик (сигнал) может также возникать при рассеянии изучаемым веществом электромагнитных волн или таких частиц, как электроны или нейтроны.

В биологических методах в качестве фиксируемого свойства используется изменение биохимических реакций, жизненно важных функций (способности к росту, размножению, функционированию), носителями которых являются живые организмы, их органы и ткани.

В зависимости от объекта контроля и цели на производстве различают маркировочные, проверочные (контрольные или арбитражные), текущие анализы. Маркировочные анализы предназначены для установления химического состава сырья, потребляемого предприятиями, полупродуктов производства и готовой продукции. Они служат для установления сорта анализируемого материала. Контрольные анализы проводят при необходимости проверки или уточнения результатов маркировочных анализов с применением тех же методов, но более тщательно и точно. Арбитражные анализы по своему характеру являются контрольными анализами. Их проведение обусловлено расхождениями в результатах, полученных поставщиком и потребителем продукции. Текущие анализы необходимы для контроля за производственным процессом, внесения в него своевременных корректив и обеспечения правильного режима протекания. Такие анализы выполняют быстро и своевременно, осуществляя так называемый экспресс-анализ. Для этих целей используют прямые, легко поддающиеся автоматизации методы, например, в металлургии - атомно эмиссионные и рентгено-спектральные.

Анализ можно проводить различными методами.

I. Химические методы – основаны на чисто химических реакциях, в результате которого наблюдаются специфические изменения (образование осадков, изменение окраски и т.д.) Используемая реакция называется *аналитической реакцией*, а добавляемое вещество - *реагентом*. Этим методом можно осуществить и качественный и количественный анализы. Недостатки - малая чувствительность, избирательность и длительность анализа. Преимущество - высокая точность.

II. Физические методы – основаны на измерении, при помощи приборов, приборок, физических свойств (параметров) вещества - электропроводности, величины потенциала, плотности, вязкости, показателя преломления, спектра испускания и т.д. Методы позволяют проводить и качественные и количественные определения, в ограниченной степени. Преимущества – высокая чувствительность и быстрота анализа.

III. Физико-химические методы – основаны на измерении физических параметров в процессе химических реакций. Методы высоко универсальные, позволяют проводить и качественные и количественные анализы и являются наиболее перспективными в развитии и применении.

Многообразие физико-химических методов анализа привело к довольно широкой их классификации.

I. Оптические методы анализа.

1. Эмиссионный спектральный анализ: а) Пламенная фотометрия; б) Рентгено - спектральный анализ; в) Массспектральный анализ.

2. Абсорбционный спектральный анализ: а) Атомно-абсорбционный анализ;

б) Молекулярно-абсорбционный анализ (фотоэлектроколориметрия, спектро фотомерия);

в) Фототурбодиметрия и нефелометрия.

3. Современные методы спектрального анализа ИК, УФ, ЛМР, Э-ПР-спектроскопия.

II. Электрометрические методы анализа.

1. Потенциометрия;

2. Полярография и амперометрическое титрование;

3. Кондуктометрия;

4. Кулонометрия;

5. Электровесовой анализ.

III. Хроматография.

IV. Прочие методы анализа (радиометрический анализ, термометрия и т.д.)

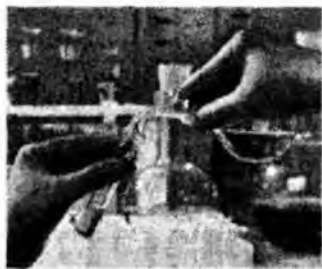
Эти методы анализа нашли самое широкое распространение в научных и производственных лабораториях. Все центральные и цеховые заводские лаборатории оснащены приборами физико-химических методов анализа Датчики этих приборов позволяют проводить непрерывный контроль за технологическим процессом и автоматизацию его.

Однако, по своей простоте, дешевизне, а иногда и по точности, химические методы анализа до сих пор не утратили своего значения и часто применяются для анализа не сложных по составу объектов.

Дробный и систематический методы анализа. Если какой либо аналитической реакцией можно обнаружить несколько (2-3) ионов из смеси, реакцию называют избирательной. Если только один ион из сложной смеси - реакция будет специфической. Используя специфические реакции можно обнаружить ионы так называемым дробным методом. Но к сожалению, подобных специфических реакций мало и дробных методов, тоже, мало. Поэтому, чтобы обнаружить какой-либо ион необходимо, вступающие в подобную реакцию, другие ионы предварительно отделить из смеси и затем уже определить исследуемый ион, т.е. анализ проводить по определенной системе, который называют систематический ход анализа. При систематическом ходе анализа ионы выделяют не по одиночке, а целыми группами, действием реагента осаждающего группу ионов с близкими свойствами. Такие реагенты называют групповым осадителем или групповым реагентом. Все катионы в качественном анализе, согласно их близости свойств, подразделены на 5 аналитических группы, анионы на 3 группы.

Вопросы для самоподготовки.

1. Основы и задачи аналитической химии.
2. История развития аналитической химии.
3. Основы и методы аналитической химии.
4. Физические методы анализа.
5. Классификация физико-химических методов анализа.
6. Сравнительная характеристика химических, физических и физико-химических методов анализа.
7. Систематический анализ.
8. Дробный анализ.
9. Характеристика I и II группы катионов.
10. Условия разделения I и II группы катионов



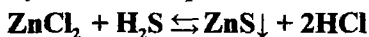
ЗАКОН ДЕЙСТВУЮЩИХ МАСС И ЗНАЧЕНИЕ ЕЕ В АНАЛИЗЕ. СПОСОБЫ ПРОВЕДЕНИЯ АНАЛИТИЧЕСКИХ РЕАКЦИЙ

Взаимодействие между различными веществами происходит при различных условиях и с различной скоростью. Понятие о скорости химической реакции является одним из важнейших в химии. Скорость химической реакции характеризуется изменением концентрации реагирующих веществ за единицу времени. Концентрация выражается числом молей в 1 л, время — секундами, минутами или часами в зависимости от скорости данной реакции. Для того чтобы произошло химическое взаимодействие веществ, молекулы или ионы должны столкнуться. Только при этом станет возможным образование молекул новых веществ (продуктов реакции). Ясно, что скорость реакции будет пропорциональна числу столкновений, которое будет тем больше, чем выше концентрация реагирующих веществ. Зависимость скорости реакции от концентраций реагирующих веществ, сформулированная норвежскими учеными Гульдбергом и Вааге (1867), получила название *закона действия масс*: *скорость химической реакции прямо пропорциональна произведению молярных концентраций реагирующих веществ, взятых в степенях, соответствующих коэффициентам каждого вещества в уравнении реакции.*

Согласно этому закону скорость химической реакции при постоянной температуре прямо пропорциональна произведению концентраций реагирующих веществ. В большинстве своем и качественные и количественные аналитические реакции проводятся после предварительного растворения, т.е. «мокрым путем», основы которого были заложены Р. Бойлем.

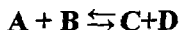
Поэтому наиболее существенными теоретическими вопросами в аналитической химии является теория растворов и учения о химической равновесии.

В большинстве своем аналитические реакции бывают обратимыми, т.е. протекает в двух взаимно противоположных направлениях:



В этой реакции осаждают сульфид цинка, но образовавшаяся соляная кислота в то же время растворяет осадок и поэтому реакция протекает в двух направлениях. Через некоторое время наступает химическое равновесие, т.е., скорость прямой реакции выравнивается со скоростью обратной реакции.

Скорость химической реакции измеряется изменением концентрации реагирующих веществ в единицу времени. Допустим в растворе протекает реакция:



Для прямой реакции скорость можно записать:

$$V_1 = k_1[A] \cdot [B] \quad (1)$$

где, K_1 - константа скорости прямой реакции.

Если концентрация $[A]$ и $[B]=1$ моль/л, то $V_1=K_1 [A], [B]$ концентрации реагирующих веществ А и В. Скорость обратной реакции:

$$V_2 = k_2[C] \cdot [D] \quad (2)$$

При химическом равновесии $V_1=V_2$. Подставляя их значения получим:

$$k_1[A] \cdot [B] = K_2[C] \cdot [D]$$

Преобразуем уравнение, переведя коэффициенты в левую часть уравнение и получим:

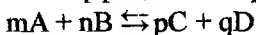
$$\frac{k_1}{k_2} = \frac{[C] \cdot [D]}{[A] \cdot [B]}$$

отношение двух констант, т.е., постоянных величин, тоже величина постоянная. Обозначим ее через

$$\frac{k_1}{k_2} = K \text{ и получим:}$$

$$K = \frac{[C] \cdot [D]}{[A] \cdot [B]} \quad (3)$$

величину K называют константой равновесия реакции. Если учесть стехиометрические коэффициенты в реакции:



то уравнение (3) выглядит:

$$K = \frac{[C]^p \cdot [D]^q}{[A]^m \cdot [B]^n} \quad (4)$$

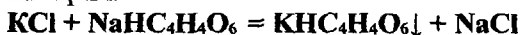
Это уравнение - математическое выражение одного из основных законов химии - закон действия масс.

Отношение $\frac{K_1}{K_2}$ т.е. величина K показывает во сколько раз скорость прямой реакции больше скорости обратной. Если $K > 1$, то реакция идет в прямом направлении. Если $K < 1$, то реакция идет в обратном направлении. Если K достаточно большая величина, то реакция протекает достаточно с большой скоростью. Значит величина K показывает направление реакции.

Величина K зависит от температуры и природы реагирующих веществ.

Если $K=1$, то наступает химическое равновесие, т.е. $V_1 = V_2$. Тогда изменяя концентрации реагирующих или продукта реакции можно сдвинуть химическое равновесие и вести реакцию в нужном направлении.

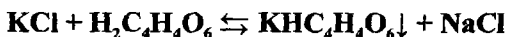
Допустим, при осаждении катионов калия используют кислый, виннокислый на- трий.



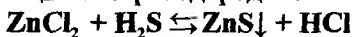
Вместо виннокислой соли можно использовать и винную кислоту, который, диссоциируя по первой ступени образует ионы, осаждающие ионы калия.



Однако реакция сопровождается в этом случае образованием сильной кислоты, который растворяет осадок и делает реакцию обратимой.



Чтобы сдвинуть равновесие вправо, т.е., в сторону образования осадка необходимо связать ионы водорода. Поэтому наряду с реагентом добавляют ацетат натрия, который связывает ионы водорода в слабодиссоциируемую уксусную кислоту. То же самое наблюдается при осаждении ионов цинка сероводородом:



Здесь добавляют буферную смесь $NH_4OH + NH_4Cl$, которая образует щелочную среду и связывает ионы водорода. Реакция, в результате, сдвигается вправо и успешно осаждаются ионы цинка.

1. Применение закона действующих масс в аналитической химии.

Закон действующих масс – скорость химической реакции пропорциональна произведению концентраций реагирующих веществ. Т.е. в состоянии химического равновесия отношение произведений активностей продуктов реакции в степенях, равных стехиометрическим коэффициентам, к произведению активностей исходных веществ, есть величина постоянная при данных температуре, давлении и в данном растворителе.

Константа скорости реакции зависит от температуры, от природы реагирующих веществ, но не зависит от их концентрации.

Кроме этого закон действия масс применяют при выводе различных расчетных формул и уравнений, с которыми мы ознакомимся в дальнейшем, при изучении аналитической химии.

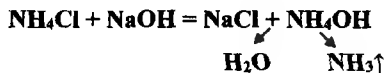
2. Способы проведения аналитических реакций.

Аналитические реакции могут выполняться «*Сухим*» и «*мокрым*» путем. В первом случае исследуемое вещество и реагент берут в сухом виде, тщательно перемешивают и нагревают. При этом наблюдается изменение окраски, по которым судят о прохождении реакции.

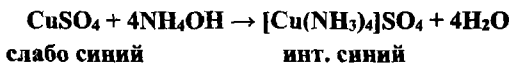
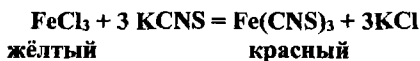
Второй способ сухим путем – реакция окрашивания пламени. В этом методе, например, на кончике платиновой проволоки вносят кристаллики натрия в пламя горелки и происходит окрашивание пламени в желто-оранжевый цвет, соли калия – в красно-фиолетовый цвет, соли бария и меди – в зеленый цвет и т.д.

К числу реакции сухим путем относятся и метод растирания исследуемого вещества с твердым реагентом, в фарфоровой ступке, при котором тоже наблюдается изменение окраски. Чаще всего в анализе применяют реакции, проводимые мокрым путем. Для этого исследуемое вещество переводят в растворенное состояние, используя воду или растворы кислот. Реагент тоже добавляют в растворенном виде. В химических методах анализа применяют реакции с внешним эффектом, т.е. по легкоразличимым изменениям, по которым можно судить о прохождении реакции:

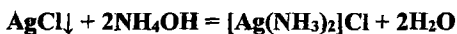
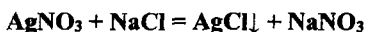
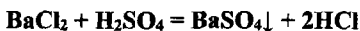
I. Выделение газов:



II. Образование окрашенных растворов:



III. Наиболее чисто в качественном анализе применяют реакции с образованием осадков или их растворения:



В зависимости от количества определяемого вещества в качественном анализе различают макро-, полумикро-, микро-, и ультрамикро методы.

При *макроанализе* исследуют сравнительно большие количества (0,5-1 г) или 20- 50мл растворов. Реакции проводят в обычных пробирках, колбах и стаканах.

При *микрометодe* количество исследуемого вещества берут в 100 раз меньше- несколько мг или доли мл раствора. Реакцию проводят либо микрокристаллоскопическим способом, либо капельным. При микрокристаллоскопическим способе реакцию проводят на предметном стекле и формы кристаллов исследуют при помощи микроскопа. В капельном методе каплю исследуемого вещества обычно помещают- на фильтр и приливают каплю реагента и по цвету окраски или окрашенного пятна делают заключение.

Чаще всего качественный анализ проводят *полумикрометодом*. Количество исследуемого вещества составляет среднее между макроанализом и микроанализом – около 50 мг сухого вещества или несколько капель раствора. Анализ проводят в обычных пробирках либо суженных к низу центрифужных пробирках. Преимущества полумикроанализа перед микроанализом - экономия исследуемого вещества и реагентов, а перед микроанализом не требует допол-

нительного оборудования (микроскопа и т.д.) при той же надежное определения, что в обоих методах.

Вопросы для самоподготовки.

1. Теория растворов в химическом анализе.
2. Понятие о химическом равновесии.
3. Вывод уравнения закона действия масс.
4. Значение закона действия масс в анализе.
5. Реакция с внешним эффектом.
6. Примеры реакции с выделением газов. Примеры реакции осаждения.
7. Реакции с изменением окраски.
8. Макрометод в химическом анализе.
9. Основы микроанализа.
10. Основы и способ проведения полумикроанализа.



Глава II.

ЭЛЕКТРОЛИТИЧЕСКАЯ ДИССОЦИАЦИЯ. СИЛЬНЫЕ И СЛАБЫЕ ЭЛЕКТРОЛИТЫ

Процесс распада молекул вещества на ионы под действием молекул растворителя называют электролитической диссоциацией. В результате взаимодействия молекул вещества и растворителя в растворе образуются гидратированные положительно и отрицательно заряженные ионы. Большинство аналитические реакции проводят мокрым путем, т.е., после предварительного растворения, в основном в воде или в других растворителях. А в водных растворах электролиты распадаются (диссоциируют) на ионы, значит мы наблюдаем реакцию ионов и очень важно знать какие электролиты, в какой мере диссоциируют на ионы. Способность вещества распадаться на ионы под действием молекул растворителя характеризуют величиной степени электролитической диссоциации или константы диссоциации.

Степень электролитической диссоциации - число, показывающее, какая часть всех растворенных молекул вещества распадается на ионы. Под всеми растворенными молекулами понимают суммарное число диссоциированных и недиссоциированных, т.е. первоначально введенных в раствор молекул. Ее выражают в долях единицы или в процентах. Величина изменяется от 0 до 1 (до 100%). Величина степени диссоциации в данном растворителе зависит от природы и концентрации растворенного вещества и температуры. Чем меньше концентрация вещества, тем больше степень его диссоциации. В сильно разбавленных растворах всех электролитов она близка к 1. Зависимость степени диссоциации от концентрации делает ее неоднозначной характеристикой способности электролита диссоциировать. Некоторым выходом из

этой ситуации является договоренность между химиками оценивать величину степени диссоциации и соответственно способность диссоциировать, используя 0,1н. раствор электролита. В соответствии с этой договоренностью электролит условно считают сильным, если степень его диссоциации больше 30 %, слабым, если $\alpha < 3\%$ и средним по силе. Количественно ее выражают через степень диссоциации (α) - это число показывающее какая часть общего числа электролитов распадается на ионы:

$$\alpha = \frac{C_{\text{ионов}}}{C_{\text{общ. концентрации}}}$$

По мере диссоциации электролиты бывают *сильными и слабыми*. Хорошо диссоциируемые электролиты называют *сильными* -



это сильные кислоты и щелочи, хорошо растворимые в воде соли. *Слабые электролиты* - слабые кислоты, основания и мало растворимые соли. Рассмотрим диссоциацию слабых электролитов на примере уксусной кислоты:



Пользуясь законом действия масс константу диссоциации ее можно выразить:

$$K_{\text{CH}_3\text{COOH}} = \frac{[\text{CH}_3\text{COO}^-] \cdot [\text{H}^+]}{[\text{CH}_3\text{COOH}]}$$

Или в общем виде:

$$K_{\text{CH}_3\text{COOH}} = \frac{C_a \cdot C_k}{C_{\text{кисл.}}} \quad (1)$$

где, C_a - концентрация анионов.

C_k - концентрация катионов.

$C_{\text{кисл.}}$ - концентрация непродиссоциированных молекул кислоты.

Если концентрация уксусной кислоты - C моль/л, а степень диссоциации α , то число диссоциированных молекул будет C_a , т.е. $C_a = C_k = C_a$, а число непродиссоциированных молекул равно разности между общей концентрацией C и продиссоциированных молей $C\alpha$:

$$C_M = C - C_a = C(1 - \alpha) \quad (2)$$

Подставим эти значения в уравнение (1):

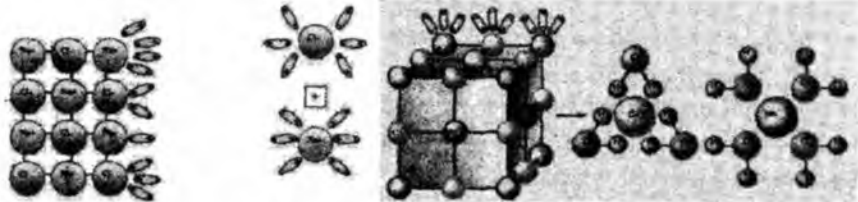
$$K = \frac{C_a \cdot C_e}{C(1 - \alpha)} = \frac{C_a^2}{1 - \alpha} \quad (3)$$

Это выражение - закон разбавления Освальда. Оно показывает зависимость между степенью диссоциации слабого электролита и ее константой диссоциации. Если электролит слабый и недостаточно разбавлен, то значение α очень мала и практически $1 - \alpha = 1$, т.е. мало отличается от единицы. Для этого случая выражения константы диссоциации будет выглядеть:

$$K = C \cdot \alpha \quad \text{отсюда} \quad \alpha = \sqrt{\frac{K}{C}} \quad (4)$$

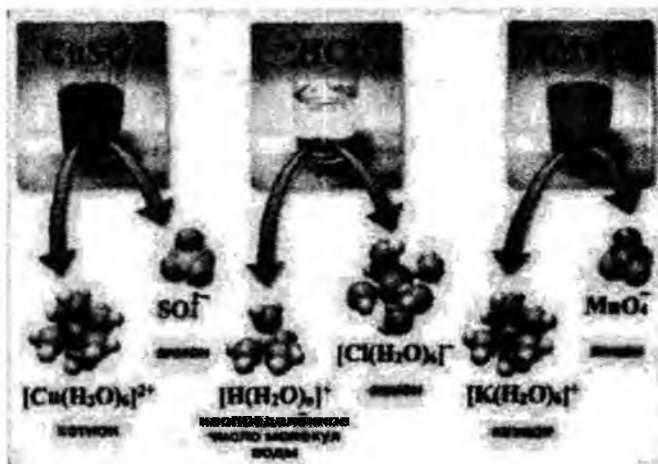
Из этого уравнения видно, что чем меньше концентрация, т.е., чем больше разбавлен раствор, тем больше значение степени диссоциации, тем лучше распадаются даже слабые электролиты.³

Вещества, которые при растворении образуют ионы и тем самым придают раствору способность проводить электрический ток, называют электролитами. Электролиты, которые распадаются с образованием одинаковых чисел положительных и отрицательных ионов, называют симметричными, разных — асимметричными. Если в раствор электролита опустить электроды, подключенные к источнику постоянного тока, то положительно заряженные ионы (катионы) перемещаются в сторону отрицательно заряженного электрода (катода), а отрицательно заряженные (анионы) — в сторону положительно заряженного электрода {анода}.

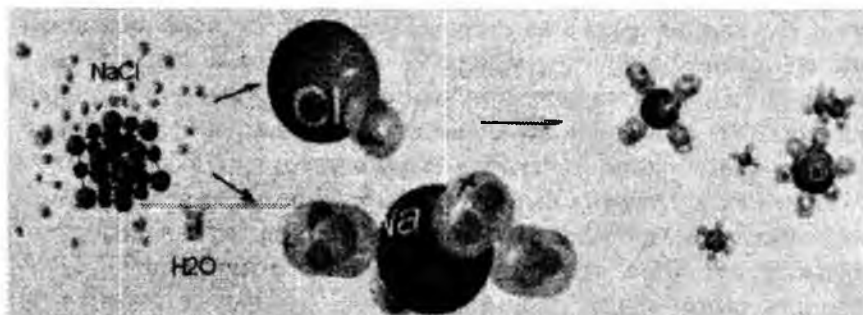


³ (Аналитическая химия Г.Кристиан 2009г 1т ст)

Диссоциация - процесс обратимый. Противоположно заряженные ионы, встречаясь, притягиваясь один к другому, образуют молекулы. Для каждого вещества устанавливается в растворе определенное состояние равновесия между ионами и недиссоциированными молекулами. Для одних веществ это равновесие сдвинуто в сторону образования ионов (такие вещества называют сильными электролитами), для других указанное равновесие наступает при диссоциации на ионы небольшой части их молекул (вещества подобного типа называют слабыми электролитами). К сильным электролитам принадлежат вещества с кристаллической решеткой ионного типа и не образующие в растворе ионных пар. Примером таких веществ являются гидроксиды и соли щелочных и щелочноземельных элементов, а также хлор водородная, азотная, серная, хлорная кислоты. Слабые электролиты характеризуются наличием в растворе не диссоциированных молекул или ионных пар. Примерами электролитов этого типа являются многие многоосновные органические и минеральные кислоты; органические основания (пиридин, анилин, уротропин), гидроксид аммония; некоторые соли ($HgCl_2$, $Hg(CN)_2$) и т.д. Электролиты средней силы занимают промежуточное положение между двумя указанными группами. К ним принадлежат сернистая, плавиковая, ортофосфорная, щавелевая, винная, янтарная, лимонная, молочные кислоты, гидроксид магния и т.д.



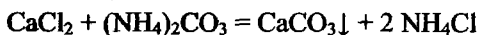
Реакции ионного обмена



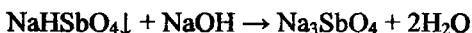
Условие проведения аналитических реакций

Большую роль в проведении аналитических реакций имеют условия (*среда, температура, концентрация*).

Если осадок растворим в кислотах, естественно реакцию нельзя проводить в кислых средах пример:

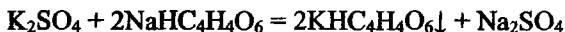


Если осадок растворим в щелочах, то реакцию нельзя проводить в щелочной среде пример:

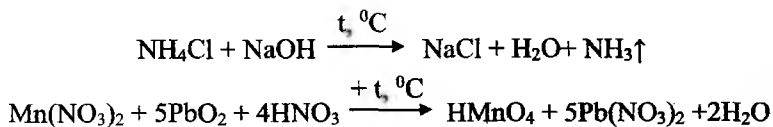


Осадок растворяется

Если осадок растворим в кислотах и щелочах, то необходимо *проводить осаждение в нейтральной среде* пример:



Осадок растворяется и в кислотах и в щелочах. Другим важным условием является температура. Если растворимость осадков повышается с повышением температуры, реакцию проводят на холоду — пример осаждения калия гидротартратом натрия. Некоторые реакции проводят только при нагревании:



Здесь заодно видно и влияние среды на реакцию. Для проведения аналитической реакции необходимо достаточно высокая концентрация. Всякое вещество способно образовать осадок, если его концентрация превышает его растворимость. Если растворимость вещества очень мала, то для выпадения осадка достаточно и малая концентрация ионов. Такие реакции называют чувствительными. Количественно чувствительность выражают:

- *открываемым минимумом (m)* – это наименьшее количество вещества или иона, которое может быть обнаружено посредством данной реакции (МКГ, МГ и т.д.). Недостаток выражении то, что здесь не учитывается объем раствора.

- более объективно выражать чувствительность через *предельное разбавление* – эта наименьшая концентрация вещества или иона, которое возможно обнаружить посредством данной реакции.

Вопросы для самоподготовки

1. Электролитическая диссоциация.
2. Сильные и слабые электролиты.
3. Степень диссоциации электролитов.
4. Связь степени диссоциации с константой диссоциации.
5. Равновесие в гетерогенных системах.
6. Факторы, влияющие на растворимость осадков.
7. Влияние среды на аналитические реакции.
8. Влияние температуры.
9. Влияние концентрации.
10. Чувствительность реакции и способы выражения чувствительности.

ОСНОВНЫЕ СВОЙСТВА БУФЕРНЫХ РАСТВОРОВ ИОННОЕ ПРОИЗВЕДЕНИЕ ВОДЫ.



Буферные растворы (англ. *buffer*, от *buff* — смягчать удар)—растворы с определённой устойчивой концентрацией водородных ионов; смесь слабой кислоты

и её соли (напр., CH_3COOH и CH_3COONa) или слабого основания и его соли (напр., NH_3 и NH_4Cl). Величина pH буферного раствора мало изменяется при добавлении небольших количеств свободной сильной кислоты или щёлочи, при разбавлении или концентрировании. Буферные растворы широко используют в различных химических исследованиях.

Растворы, которые обладают свойством поддерживать в определённых границах постоянной величину pH при добавлении к ним сильных кислот, щелочей, а также при разбавлении, называются буферными. Буферные растворы представляют собой чаще всего растворы слабой кислоты и хорошо диссоциированной соли этой кислоты (сильного электролита) или раствора слабого основания и его хорошо диссоциированной соли. Для выяснения механизма буферного действия рассмотрим в качестве примера буферную смесь, состоящую из слабой уксусной кислоты и ацетата натрия — сильного, практически полностью диссоциированного электролита. Буферные растворы представляют собой смеси слабых кислот солями этих же слабых кислот или смеси слабых оснований с солями слабых оснований. Причина буферного действия таких смесей понятна. Если в раствор, содержащий CH_3COOH и CH_3COONa (уксусно ацетатный буферный раствор) ввести некоторое количество сильной кислоты HCl , то она будет реагировать с ацетат-ионами, образуя эквивалентное количество CH_3COOH

Буферная ёмкость раствора — определяет способность раствора сохранять постоянной концентрацию определённых ионов (обычно применяется к ионам H^+) при условии, что в растворе протекают химические реакции, или при добавлении к раствору электролитов.

Буферные растворы, их свойства, буферная емкость. Произведение растворимости труднорастворимого соединения, рассчитывается на основе закона действия масс. Можно экспериментально определить потенциометрическим и кондуктометрическим методами. При определенных условиях величина постоянная. Буферными растворами называются растворы с устойчивой концентрацией водородных ионов, т.е. с определенным значением рН, которое практически не зависит от разбавления раствора и слабо меняется при прибавлении к раствору некоторого количества сильной кислоты или сильного основания.

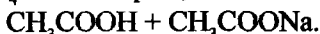
Важной характеристикой буферной системы является зона буферного действия – интервал рН, в котором проявляется буферное действие.

По составу буферные системы бывают трех типов:

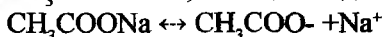
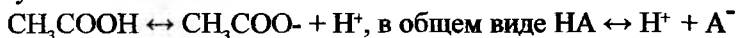
1. Система из слабого основания и его соли, образованной сильной кислотой, например, аммиачная $\text{NH}_4\text{OH} + \text{NH}_4\text{Cl}$.

2. Система из слабой кислоты и ее соли, образованной сильным основанием, например, ацетатная $\text{CH}_3\text{COOH} + \text{CH}_3\text{COONa}$, карбонатная $\text{H}_2\text{CO}_3 + \text{NaHCO}_3$, белковая $\text{Pt-COOH} + \text{Pt-COONa}$, где Pt – протеин (белок), и др.

3. Система из двух солей многоосновной кислоты с разной степенью замещенности в ее молекуле ионов водорода, например, фосфатная $\text{NaH}_2\text{PO}_4 + \text{Na}_2\text{HPO}_4$. Рассмотрим, ацетатный буфер:



В этом буфере $[\text{H}^+]$ будет зависеть только от степени диссоциации молекул кислоты:



Согласно закону действующих масс Кдис кислоты:

$$K = \frac{[\text{H}^+][\text{CH}_3\text{COO}^-]}{[\text{CH}_3\text{COOH}]} \rightarrow [\text{H}^+] = K \frac{[\text{CH}_3\text{COOH}]}{[\text{CH}_3\text{COO}^-]}$$

Исходя из этого выражения, уравнение можно записать в общем виде для кислотного буфера:

$$[\text{H}^+] = K \frac{[\text{кислота}]}{[\text{соль}]} \quad \text{pH} = -\lg[\text{H}^+] = -\lg K - \lg \frac{[\text{кислота}]}{[\text{соль}]} \quad \text{Тогда } \text{pH} = \text{pK} + \lg \frac{[\text{соль}]}{[\text{кислота}]}$$

$$\text{А для щелочного буфера } [\text{OH}^-] = K \frac{[\text{основание}]}{[\text{соль}]} \quad \text{pOH} = -\lg[\text{OH}^-] = -\lg K - \lg \frac{[\text{основание}]}{[\text{соль}]}$$

$$pOH = pK + \lg \left[\frac{\text{соль}}{\text{основание}} \right] \rightarrow pH = 14 - pOH = 14 - \lg K + \lg \left[\frac{\text{основание}}{\text{соль}} \right]$$

Буферная емкость (β) – это количество сильной кислоты или основания (в г-экв), при добавлении которого к буферному раствору pH меняется на единицу. На практике буферную емкость раствора можно определить из анализа кривых титрования.

Концентрация ионов водорода в буферных растворах, представляющих собой смесь слабой кислоты и ее соли зависит от концентрации кислоты, значения ее константы диссоциации и концентрации соли и тем меньше, чем больше концентрация соли.

Например, нижеприведенных буферных смесях

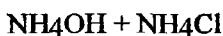
1. $CH_3COOH + CH_3COONa$ (ацетатный)
2. $NH_4OH + NH_4Cl$ (аммиачный)
3. $NaHCO_3 + Na_2CO_3$ (карбонатный)
4. $NaH_2PO_4 + Na_2HPO_4$ (фосфатный)

Если в чистой воде растворить 0.01M раствор соляной кислоты, то $pOH = -\lg 10^{-2} = 2$, т.е. с 7 pH падает до 2.

Если в воде растворить

0.01M NaOH, то $pOH = -\lg 10^{-2} = 2$, $pH = 14 - pOH = 14 - 2 = 12$,

т.е. при добавлению в воду или нейтральные растворы каких либо солей даже малые количества кислот или щелочей происходит резкое изменение pH. Как указывалось, выше, среда играет существующую роль. Чтобы поддерживать pH реакционной среды и некотором интервале pH используют буферные растворы. Буферным раствором может служить раствор слабой кислоты в смеси с раствором соли, образованной слабой кислотой и сильным основанием: $CH_3COOH + CH_3COONa$ Так как здесь доминирующим является кислота, то такой буферный раствор будет кислым. Примером щелочного буферного раствора может служить раствор слабого основания в смеси с солью образованной слабым основанием и сильной кислотой:



Эти смеси в зависимости от концентрации их компонентов могут поддерживать pH среды.

Расчет pH кислотных буферных растворов

Мы приведем формулу расчета pH буферного раствора на примере $\text{CH}_3\text{COOH} + \text{CH}_3\text{COONa}$. Так как здесь доминирующим является уксусная кислота запишем ее диссоциацию:



Применяя закон действия масс распишем выражение её константы диссоциации:

$$K_{\text{CH}_3\text{COOH}} = \frac{[\text{CH}_3\text{COO}^-] \cdot [\text{H}^+]}{[\text{CH}_3\text{COOH}]}$$

Отсюда найдем значение $[\text{H}^+]$ ионов (1)

$$[\text{H}^+] = K_{\text{CH}_3\text{COOH}} \frac{[\text{CH}_3\text{COOH}]}{[\text{CH}_3\text{COO}^-]}$$

Так как уксусная кислота диссоциирует очень слабо, кроме того присутствие одноименных ионов за счет диссоциации CH_3COONa сильно подавляет её диссоциацию, то непродиссоциированная часть практически равна её общей концентрации в растворе $[\text{CH}_3\text{COOH}] = C_{\text{кисл.}}$.

CH_3COONa сильный электролит и диссоциирует полностью, CH_3COOH очень слабо, поэтому присутствующие в растворе диссоциированная часть $[\text{CH}_3\text{COO}^-]$ практически равна концентрации соли $[\text{CH}_3\text{COO}^-] = C_{\text{соли}}$. Подставим их значения в уравнении (1):

$$[\text{H}^+] = K_{\text{кисл.}} \cdot \frac{C_{\text{кисл.}}}{C_{\text{соли}}}$$

Прологарифмируем это уравнение и поменяем знаки на противоположные:

$$-\lg[\text{H}^+] = -\lg K_{\text{кисл.}} - \lg \frac{C_{\text{кисл.}}}{C_{\text{соли}}} \text{ Отсюда: } \text{pH} = \text{p}K_{\text{кисл.}} - \lg \frac{C_{\text{кисл.}}}{C_{\text{соли}}}$$

Это и есть расчетная формула pH кислых буферных растворов.

Расчет pH для щелочных буферных растворов

Рассмотрим в качестве примера аммонийную буферную смесь - $\text{NH}_4\text{OH} + \text{NH}_4\text{Cl}$. В этом случае доминирует NH_4OH и из ее константы диссоциации получим:

$$[\text{OH}^-] = K_{\text{NH}_4\text{OH}} \cdot \frac{[\text{NH}_4\text{OH}]}{[\text{NH}_4^+]}$$

Отсюда находим: $p\text{OH} = pK_{\text{щелоч}} - \lg \frac{C_{\text{щелоч}}}{C_{\text{соли}}}$

Пользуясь тем, что $p\text{H} = 14 - p\text{OH}$ находим расчетную формулу $p\text{H}$ для щелочных растворов буферных растворов:

$$p\text{H} = 14 - pK_{\text{щелоч}} + \lg \frac{C_{\text{щелоч}}}{C_{\text{соли}}}$$

Способность буферных смесей сохранять $p\text{H}$ основана на том, что некоторые компоненты ее способны связывать ионы H^+ или OH^- кислот и оснований. Эту способность называют *буферной емкостью*.

Буферная емкость — это предельное количество сильной кислоты или щелочи (моль/л или г-экв/л), которые можно добавить к буферному раствору, чтобы значение ее изменилось не более чем на единицу. Буферная емкость раствора тем больше чем больше концентрация компонентов, составляющих буферную смесь. Максимальная буферная емкость наблюдается в растворах с равной концентрацией слабой кислоты или щелочи с его солью.

Применение буферных растворов в аналитической химии.

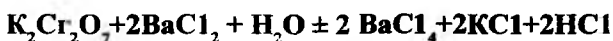
Буферные растворы в анализе веществ применяют в тех случаях, когда требуется соблюдение постоянства $p\text{H}$ растворов при разбавлении или прибавлении в реакционную массу других реагентов.

1. При проведении реакций окисления — восстановления, а также осаждения сульфидов, гидроксидов, карбонатов, хроматов, фосфатов и др.

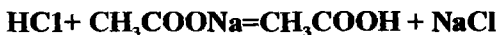
2. При действии групповых реагентов. Для осаждения катионов II и III аналитических групп. Для осаждения II группы катионов применяют групповой реагент $(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$, а для III группы — групповой реагент $(\text{NH}_4)_2\text{S}$. Осаждение проводят в присутствии основного буферного раствора $\text{NH}_4\text{OH} + \text{NH}_4\text{Cl}$, $p\text{H}$ раствора должен быть около 9.

3. При определении ионов Zn^{2+} в виде сульфида цинка в присутствии катионов III аналитической группы используют формиатный буферный раствор, $p\text{H} = 3$.

4. Характерной реакцией ионов Ba^{2+} является реакция образования хромата бария:



Хромат бария растворим в хлороводородной кислоте и по мере ее образования при достижении $\text{pH}=2,68$ осадок полностью растворяется. Чтобы осадок не растворялся, к раствору прибавляют ацетат натрия, который связывает образующиеся ионы H^+ в малодиссоциированную уксусную кислоту. Образуется ацетатная буферная смесь с $\text{pH} 4,74$ и осадок не растворяется:



5. Буферные растворы играют большую роль в аналитической химии, технологических процессах, в жизни различных организмов, обеспечивая постоянство pH крови, лимфы и т. д. Концентрация водородных ионов в крови постоянно поддерживается действием двух буферных растворов:



6. Буферные растворы играют важную роль во многих технологических процессах. Они используются, например, при электрохимическом нанесении защитных покрытий, в производстве красителей, фотоматериалов и кожи. Кроме того, буферные растворы широко используются в химическом анализе и для калибровки pH -метров.

7. Многие биологические и другие системы зависят от содержащихся в них буферных растворов, которые поддерживают постоянство pH .

В сильноокислых и сильно -щелочных растворах необходимо предварительно нейтрализовать основную часть кислоты или щелочи, а затем подобрать подходящий буферный раствор с большой буферной емкостью и высокой концентрацией компонентов. К сильно кислым растворам необходимо добавить некоторые количества сухой соли слабой кислоты, например, ацетата натрия и др., к сильнощелочным растворам - сухую соль хлорида аммония.

Значение рН для некоторых биологических систем и других растворов

Система (раствор)	рН
Апельсиновый сок	2,6- 4,4
Столовый уксус	3,0
Томатный сок	4,3
Моча	4,8-7,5
Молоко	6,6-6,9
Кровь человека	7,35-7,45
Слезы	7,4
Белок куриного яйца	8,0

В растворах создается буферная смесь с соответствующим рН. Нормальные значения рН для некоторых из таких систем указаны в табл. 1. Например, рН крови в организме человека поддерживается в пределах от 7,35 до 7,45, несмотря на то, что содержание диоксида углерода и, следовательно,

угольной кислоты в крови может варьировать в широких пределах.

Содержащийся в крови буфер представляет собой смесь фосфата, гидрокарбоната и белков. Буферы, состоящие из белков, поддерживают рН равным 7,4. В бактериологических исследованиях для поддержания постоянства рН культурных сред, используемых с целью выращивания бактерий, тоже приходится использовать буферные растворы.

Таблица 2.

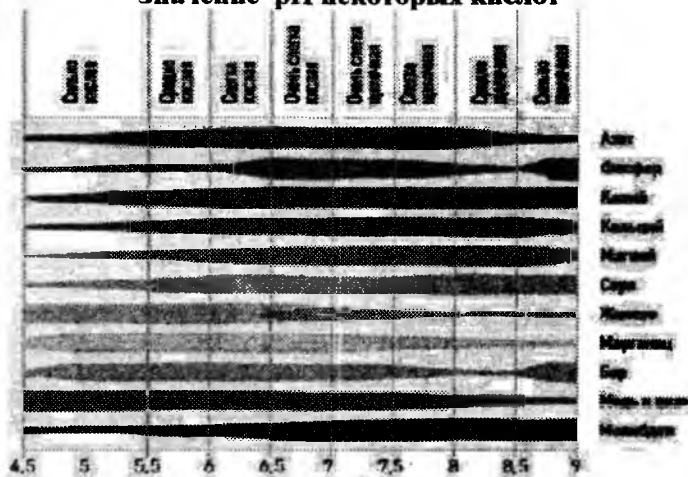
Влияние рН почвы на наличие макро и микроэлементов в почве

Кислоты	Значение рН	Основания	Значение рН
Соляная кислота	1,0	Двууглекислый натрий	8,4
Серная кислота	1,2	Бура	9,2
Ортофосфорная кислота	1,5	Аммиак	11,1
Уксусная кислота	2,9	Углекислый натр	11,6

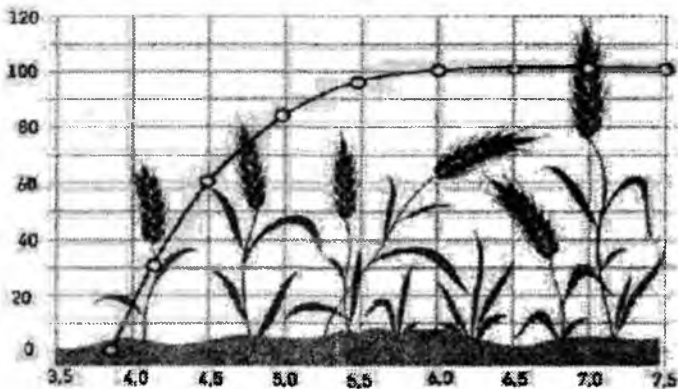
Квасцы	3,2	Фосфорнокисл.	12,0
Угольная кислота	3,8	Жидкое стекло	12,2
Борная кислота	5,2	Едкий натр	13,0

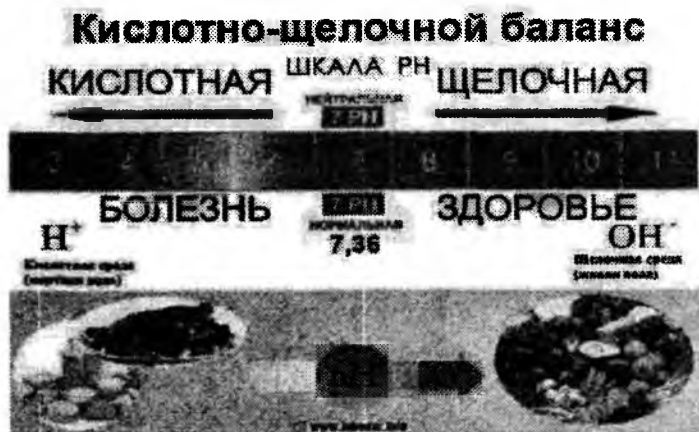
Буферные растворы играют важную роль во многих технологических процессах. Они используются, например, при электрохимическом нанесении защитных покрытий, в производстве красителей, фотоматериалов и кожи. Кроме того, буферные растворы широко используются в химическом анализе и для калибровки рН-метров.

Значение рН некоторых кислот



Влияние рН почвы на урожай пшеницы, выраженный в процентном отношении к возможному урожаю, если кислотность не будет ограничивающим фактором





Ионное произведение воды

Чистая вода плохо проводит электрический ток, но все же обладает измеримой электропроводностью, которая обусловлена диссоциацией молекул воды на ионы водорода и гидроксид-ионы. Вода будучи слабым - электролитом незначительно диссоциирует по уравнению:



Вычисленная по электропроводности концентрация ионов водорода и гидроксид-ионов в воде оказалась равно 10^{-7} г-ион/л при 22° С.

Поскольку электролитическая диссоциация обратима, она подчиняется закону действия масс. Поэтому для процесса диссоциации воды можно написать

Применим закон действия масс к распаду воды на ионы и получим:

$$K = \frac{[\text{H}^+] \cdot [\text{OH}^-]}{[\text{H}_2\text{O}]}$$

Отсюда, $[\text{H}^+] \cdot [\text{OH}^-] = K_{\text{H}_2\text{O}}$

но, $[\text{H}^+] = [\text{OH}^-] = 10^{-7}$

тогда $[\text{H}^+] \cdot [\text{OH}^-] = K_{\text{H}_2\text{O}} = 10^{-7} \cdot 10^{-7} = 10^{-14}$

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

эта величина постоянная и показывает ионное произведение воды. Смысл ее заключается в том, что как бы не изменилась концен- трация

ионов, H^+ и OH^- их произведение во всяком водном растворе сохраняет приблизительно постоянное значение, равное 10^{-14} при $25^\circ C$.

Если прилить к чистой воде кислоту, то увеличиваются число H^+ ионов и становится $>10^{-7}$, во столько же раз уменьшается число OH^- ионов и станут $<10^{-7}$. (10^{-8} , 10^{-9} и т.д.) Значит в кислом растворе:

$$[H^+] > 10^{-7} > [OH^-]$$

Точно также в щелочном растворе: $[H^+] < 10^{-7} < [OH^-]$

В нейтральных растворах: $[H^+] = [OH^-] = 10^{-7}$

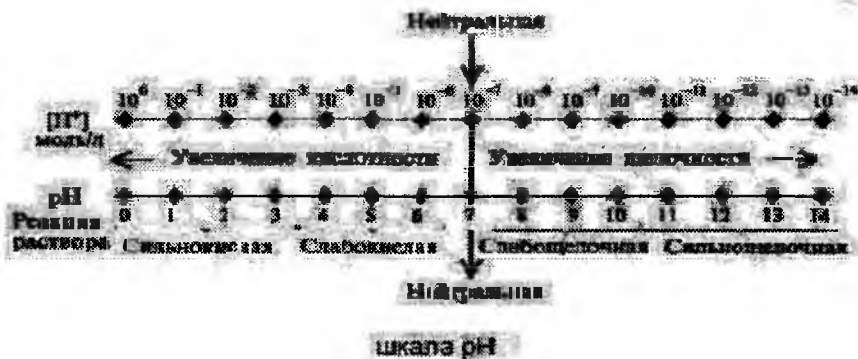
Значит, сравнивая концентрацию H^+ и OH^- ионов с цифрой 10^{-7} можно судить кислая или щелочная среда. Но обозначать среду в 10^{-7} какой либо степени неудобно и было предложено пользоваться отрицательным логарифмом этой величины. Её называли водородным показателем и обозначили знаком рН:

$$pH = -\lg[H^+]$$

При $[H^+] = 10^{-3}$ $pH = -\lg[10^{-3}] = -(-3) = 3$. Если $[H^+] = 10^{-12}$ то $pH = -\lg[10^{-12}] = -(-12) = 12$.

В первом случае ($pH=3$) среда кислая, то во втором случае ($pH=12$) среда щелочная. Рассмотрим рН нейтрального раствора, где $[H^+] = 10^{-7}$.

$pH = -\lg[10^{-7}] = -(-7) = 7$. Значит в кислой среде $pH < 7$, в щелочной среде $pH > 7$, а в нейтральной $pH = 7$. Но на основании этого среду можно представить следующей шкалой рН:



Наряду с водородным показателем применяют гидроксильный показатель рОН:

$$pOH = -\lg[OH^-]$$

Если прологарифмировать и поменять знаки на обратное в уравнении

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

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

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

$$\text{pH} + \text{pOH} = 14$$

Отсюда $\text{pH} = 14 - \text{pOH}$. Пользуясь этой формулой рассчитывают pH щелочной растворов.

Например, чему равен pH 0.01N NaOH:

$$[\text{OH}^-] = 0.01 = 10^{-2}$$

$$\text{pOH} = -\lg[\text{OH}^-] = -\lg[10^{-2}] = 2$$

$$\text{pH} = 14 - \text{pOH} = 14 - 2 = 12$$

Пользуясь этими формулами можно вычислить pH кислот и щелочей.

Однако концентрации ионов $[\text{H}^+]$ и $[\text{OH}^-]$ совпадают с концентрациями кислот и щелочей при и\ полной диссоциации. т.е. имеют в вил; сильные кислоты и сильные основания. По закону разбавления Освальду даже сильные кислоты и основание (щелочи) при высоких концентрациях не полностью распадаются на ионы. Поэтому корректнее говорить, не pH, а среда, допустим, с концентрацией. 0.1 N кислоты или щелочи.

Вопросы для самоподготовки

1. Буферные решения. Приведите пример. Кислотные, щелочные буферные растворы. Важность в анализе, приведите пример.
2. Каковы свойства буферных растворов и каковы их свойства?
3. Расчет pH кислотных растворов.
4. Расчет pH оснований.
5. Буферные растворы и их действия.
6. Значение буферных растворов и примеры их применения в анализе.
7. Ионное произведение воды.
8. Применение закон действия масс к распаду воды
9. Буферная емкость



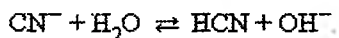
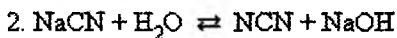
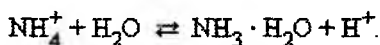
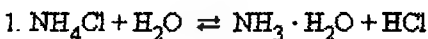
РЕАКЦИИ ОБМЕНА, СОПРОВОЖДАЕМЫЕ ГИДРОЛИЗОМ. АМФОТЕРНОСТЬ

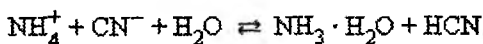
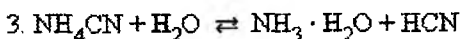
Гидролиз солей - это химическое взаимодействие ионов соли ионами воды, приводящее к образованию слабого электролита.

Гидролиз солей - разновидность реакций гидролиза, обусловленного протеканием реакций ионного обмена в растворах растворимых солей. Движущей силой процесса является взаимодействие ионов с водой, приводящее к образованию слабого электролита в ионном или молекулярном виде. Взаимодействие солей с водой, приводящее к появлению кислотной или щелочной среды в водном растворе, но не сопровождающееся образованием осадков или газов, называется *обратимым гидролизом* (С.Аррениус 1890).

В водных растворах соли полностью диссоциируют на катионы и анионы. Кроме них в растворе есть ионы H^+ и OH^- , образующиеся вследствие диссоциации молекул воды. Если эти ионы при взаимодействии с ионами соли образуют плохо диссоциирующие соединения, то идет гидролиз соли - разложение соли водой с образованием слабого электролита. В водном растворе соль сначала диссоциирует на катионы и анионы (необратимая реакция). Если среди образовавшихся ионов присутствуют катионы слабого основания, то гидролиз протекает по катиону.

Возможность и характер протекания гидролиза определяется природой соли:





В первом случае гидролиз идет по катиону и $\text{pH} < 7$, во втором по аниону — $\text{pH} > 7$, а в третьем — по аниону и катиону, и величина pH в этом случае зависит от

относительной силы образующихся кислоты и основания. Соли, образованные сильными основаниями и сильными кислотами гидролизу не подвергаются. Константа равновесия для первого случая:

$$K = \frac{[\text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}] \cdot [\text{H}^+]}{[\text{NH}_4^+] \cdot [\text{H}_2\text{O}]}$$

Так как $[\text{H}_2\text{O}] = \text{const}$, то $K \cdot [\text{H}_2\text{O}] = K_{\text{г}}$ — константа гидролиза. Тогда

$$K \cdot [\text{H}_2\text{O}] = K_{\text{г}} = \frac{[\text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}] \cdot [\text{H}^+]}{[\text{NH}_4^+]}$$

Умножив числитель и знаменатель на $[\text{OH}^-]$, получим

$$K_{\text{г}} = \frac{[\text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}] \cdot [\text{H}^+] \cdot [\text{OH}^-]}{[\text{NH}_4^+] \cdot [\text{OH}^-]} = \frac{K_{\text{в}}}{K_{\text{о}}}$$

Аналогично для гидролиза по аниону

$$K_{\text{г}} = \frac{K_{\text{в}}}{K_{\text{к}}}$$

Для гидролиза по катиону и аниону одновременно

$$K_{\text{г}} = \frac{K_{\text{в}}}{K_{\text{о}} \cdot K_{\text{к}}}$$

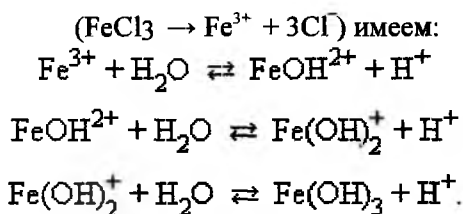
Связь константы гидролиза со степенью гидролиза выводится подобно закону разбавления Оствальда и записывается так:

$$K_{\text{г}} = \frac{C \cdot \alpha_{\text{г}}^2}{1 - \alpha_{\text{г}}}$$

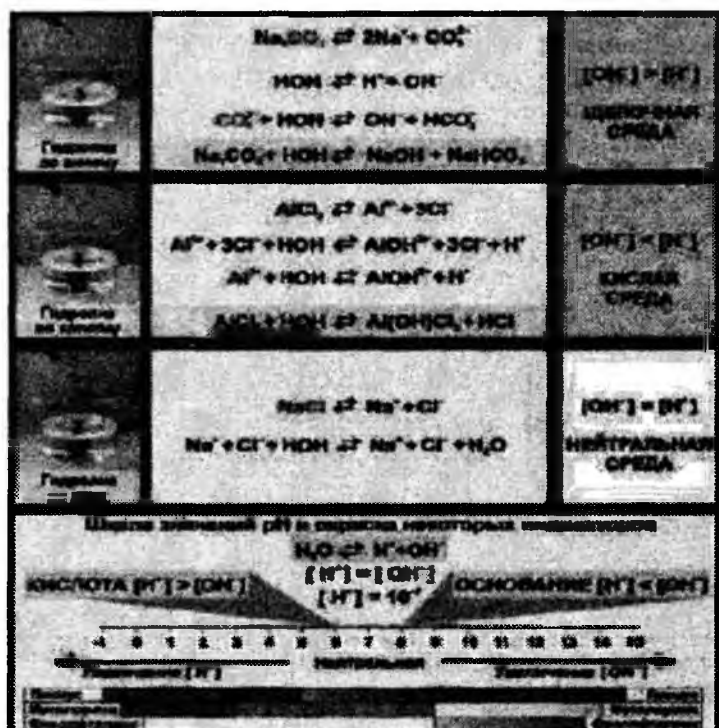
C - концентрация соли в моль/л. Для малых значений α_T

$$K_T = C \cdot \alpha_T^2 \quad \text{и} \quad \alpha_T = \sqrt{\frac{K_T}{C}}$$

Для многозарядных катионов и анионов гидролиз протекает ступенчато, причем в основном по 1-й ступени. Например, для хлорида железа



кроме того неже приведен ф гидролиз водных растворов некоторых солей



Число показывающее какая часть от общего количества соли гидролизована называют *степенью гидролиза (h)*:

$$h = \frac{C_{\text{гидролиз}}}{C_{\text{общее}}}$$

Гидролиз можно количественно выразить и через константу гидролиз. Рассмотрим для этого реакцию гидролиза:



Применяя закон действия масс получим константу равновесия этой реакции:

$$K_{\text{равн.}} = \frac{[\text{HAn}] \cdot [\text{OH}^-]}{[\text{An}^-] \cdot [\text{H}_2\text{O}]}$$

В разбавленных растворах вода находится в большом избытке, т.к., диссоциация ее ничтожно мала, то концентрацию недиссоциированных молекул воды можно считать постоянной.

Умножив обе части уравнения на $[\text{H}_2\text{O}]$ получим:

$$K_{\text{равн.}} \cdot [\text{H}_2\text{O}] = \frac{[\text{HAn}] \cdot [\text{OH}^-]}{[\text{An}^-]}$$

Величина $K_{\text{равн.}} \cdot [\text{H}_2\text{O}]$ есть величина постоянная, называют константой гидролиза и обозначают $K_{\text{гидр.}}$. Отсюда:

$$K_{\text{гидр.}} = \frac{[\text{HAn}] \cdot [\text{OH}^-]}{[\text{An}^-]}$$

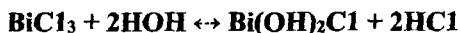
Связь константы гидролиза со степенью гидролиза выражают уравнением:

$$h = \sqrt{\frac{K_{\text{гидр.}}}{C_{\text{соли}}}}$$

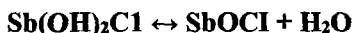
Из уравнения видно, что чем меньше концентрация соли, т.е., чем больше разбавлена соль, тем больше степень гидролиза. На степень гидролиза положительно влияет температура.

Значение гидролиза в качественных и количественных анализах.

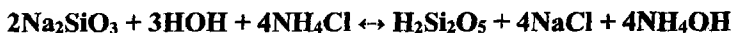
Реакции гидролиза широко используются в практике качественного анализа и позволяют разобраться в целом ряде сложных процессов. Так, гидролиз сульфидов алюминия, хрома и титана практически идет до конца, поэтому при действии на их соли сульфидом аммония в присутствии аммиачной буферной смеси (NH_4OH и NH_4Cl) вместо сульфидов Al_2S_3 , Cr_2S_3 и TiS_2 образуются их гидроксиды $\text{Al}(\text{OH})_3$, $\text{Cr}(\text{OH})_3$ и $\text{Ti}(\text{OH})_4$, выпадение которых в виде осадка нельзя понять без знания гидролиза. А также реакции гидролиза используются как характерные реакции открытия целого ряда катионов и анионов. Так, хлориды бериллия, висмута и сурьмы, подвергаясь гидролизу, образуют труднорастворимые осадки-хлорид берилла, хлорид висмутила и хлорид стибила, по образованию которых и судят о присутствии в исследуемом растворе названных катионов:



Точно так же идет реакция гидролиза хлорида сурьмы SbCl_2 :

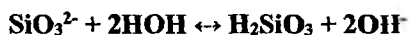


Реакцией гидролиза открываются катионы алюминия, анионы SiO_3^{2-} , CH_3COO^- и др.:



Течение данной реакции раньше представляли как результат вытеснения слабой метакремниевой кислоты сильной, например хлористоводородной кислотой, образующейся при гидролизе хлорида аммония NH_4OH . Однако правильнее рассматривать ее как результат взаимодействия аниона SiO_3^{2-} с водой. Анионы SiO_3^{2-} являются донорами электронов; отдавая две неподеленные пары электронов протонам воды, SiO_3^{2-} превращается в метакремниевую кислоту H_2SiO_3 . Одновременно с этим в растворе образуются ионы гидроксила.

По данным А. П. Крешкова, гидролитическое расщепление силикатов сопровождается образованием зелей поликремневых кислот, в частности димера кремниевой кислоты $H_2Si_2O_5$. Гидролиз силиката натрия тормозится образующейся в процессе реакции свободной щелочью. Для усиления гидролиза прибавляют кислоту и хлорид аммония, которые связывают ионы гидроксидов и способствуют осаждению диметакремниевой кислоты, что схематично можно представить так:



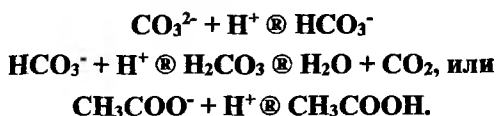
Реакции гидролиза используются для регулирования кислотности и щелочности анализируемых растворов, т. е. в качестве регуляторов рН и рОН растворов. Например, для понижения кислотности или повышения рН исследуемых растворов к ним добавляют карбонат или ацетат натрия, которые гидролизуются с образованием свободных ионов гидроксидов и тем самым повышают величину рН. Для повышения же кислотности, или понижения величины рН, к раствору добавляют хлорид аммония, который гидролизует с образованием ионов гидроксония, понижающих величину рН.

В некоторых случаях гидролиз мешает проведению анализа, поэтому необходимо знать способы усиления и подавления гидролиза. Для усиления гидролиза солей, образованных катионами слабого основания и анионами сильной кислоты, необходимо добавлять основания для связывания ионов гидроксония, получающихся в результате гидролиза соли.

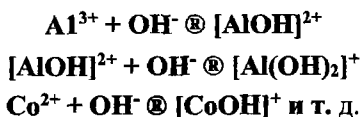
При добавлении основания будет протекать реакция нейтрализации, и по закону действия масс равновесие реакции гидролиза сместится вправо. Для подавления же гидролиза соли данного типа к анализируемому раствору добавляют кислоту, которая будет подавлять реакцию гидролиза, вследствие введения одноименных ионов гидроксония. Чтобы усилить гидролиз соли, образованной катионом сильного основания и анионом слабой кислоты (например, Na_2S , Na_2CO_3 или CH_3COONa), необходимо связать свободные ионы гидроксидов, получающиеся в процессе гидролиза: $Ap^- + HOH \leftrightarrow HAp + OH^-$

Для этого к анализируемому раствору добавляют кислоту, связывающую OH^- ионы в нейтральные молекулы воды, что и приводит к усилению гидролиза. Введение же основания будет подавлять гидролиз.

Для связывания ионов гидроксония и гидроксильных ионов можно пользоваться не только растворами кислот и оснований, но и солями сильных оснований и слабых кислот, например: Na_2CO_3 , Na_2HPO_4 , CH_3COONa и др. Названные соли связывают протоны с образованием гидроанионов HCO_3^- , H_2PO_4^- или нейтральных молекул слабых кислот:



Ионы гидроксила можно связывать в комплексные ионы, действуя солями слабых оснований и сильных кислот, например:



Гидролиз имеет большое значение, в химической пищевой промышленности и сельского хозяйства. Например, гидролизом отходов лесопильной и деревообрабатывающей промышленности и отходов сельского хозяйства получают этиловый спирт, глюкозу и другие вещества. Гидролиз жиров составляет основу мыловарения и получения глицерина. Гидролизом пользуются для очистки питьевой и промышленных вод. Большую роль гидролиз играет в жизни природы и в процессах жизнедеятельности живых организмов.

Роль гидролиза в природе:

- преобразование земной коры, разрушение горных пород
- обеспечение слабощелочной среды морской воды

Роль гидролиза в народном хозяйстве:

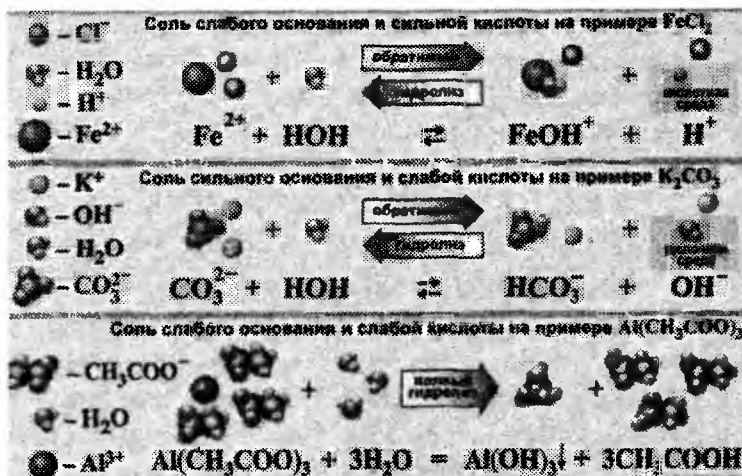
- разрушение производственного оборудования
- выработка из непищевого сырья ценных продуктов (бумага, мыло, спирт, глюкоза, белковые дрожжи)
- очистка промышленных стоков и питьевой воды
- подготовка тканей к окрашиванию

Роль гидролиза в повседневной жизни человека: стирка, мытьё посуды, умывание с мылом, процессы пищеварения. В организме процесс гидролиза связан с пищеварением. Благодаря этому процессу белки, жиры и углеводы пищи расщепляются на более простые соединения, которые сразу или после ряда последовательных ступенчатых реакций превращаются в соединения, нужные определенным тканям или регулирующие работу этих тканей. Таким образом, в организме осуществляется регуляция белкового, жирового и углеводного обмена. В желудочно-кишечном тракте, где человека, где осуществляется гидролитический процесс превращения пищи сложного состава в более простые химические соединения, имеют место три вида гидролиза: кислотный, щелочной и ферментативный. Любые нарушения гидролиза приводят к нарушению обмена веществ и различным заболеваниям: гастрит, язва желудка, двенадцатиперстной кишки, холецистит и т.д. *Значения рН некоторых биологических систем*

Биологическая система	рН
Кровь человека	7,35
Слёзы	7,4
Слюна	6,35
Желудочный сок	0,9-2,3
Болотные почвы	3,5-3,8
Дерново-подзолистые почвы	4,0- 6,0
Черноземные почвы	5,8-8,0

Кровь здорового человека имеет рН чуть больше 7, но при лихорадке значение рН понижается до 6. Мельки морских рыб лучше развиваются в прибрежных зонах, где рН=9. Вдали от берегов значение рН = 8.

Например:



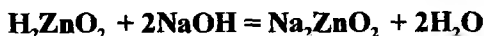
Амфотерность и применение его в анализе

Гидроокиси типичных металлов (I и II группы элементов периодической системы) являются основаниями. Гидроокиси неметаллов проявляют уже кислотные свойства. В тоже время гидроокиси некоторых металлов III-V группы обладают и основным свойствами и кислотными.

Такие гидроокиси называют амфотерными, а явление амфотерностью. Примером амфотерной гидроокиси может служить, гидроокись цинка. Вступая в реакцию с кислотами он ведет себя как типичное основание, образуя соль и воду.

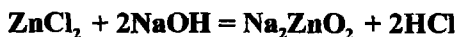


Но если к осадку гидроокиси цинка прилить избыток раствора щелочи творятся образуя цинкаты и проявляет типичные кислотные свойства.



Подобными свойствами обладают гидроокиси алюминия, хрома, свинца, олово и т.п. Свойства амфотерности используется в анализе. Например, при отделении катионов подгруппы цинка от других катионов III группы (подгруппы железа) действуют на смесь избыт-

ком щелочи в присутствии перекиси водорода и нагревают. При этом катионы подгруппы железа выпадают в осадок, образуя соответствующие гидроксиды ($\text{Fe}(\text{OH})_2$, $\text{Fe}(\text{OH})_3$, $\text{Co}(\text{OH})_2$ и т.п.), а катионы цинка, алюминия и хрома переходят в раствор образуя цинкаты, алюминаты и хроматы:



Под действием перекиси водорода хромиты окисляются до хроматов:



Вопросы для самоподготовки

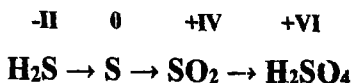
1. Гидролиз солей, примеры гидролиза
2. Степень гидролиза
3. Константа гидролиза и связь её со степенью гидролиза
4. Применение гидролиза в анализе
5. Действие закона разбавления на гидролиз
6. Применение гидролиза в качественном анализе
7. Применение явления амфотерности в анализе
8. Свойство амфотерности

Глава III

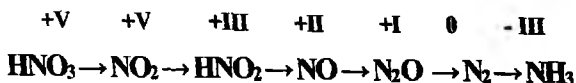
ОКИСЛИТЕЛЬНО-ВОССТАНОВИТЕЛЬНЫЕ РЕАКЦИИ И ИХ ЗНАЧЕНИЕ В АНАЛИЗА

Существуют различные классификации химических реакций. К одной из них относятся такие, при которых вещества, вступающие во взаимодействие друг с другом (или само вещество) меняют степени окисления

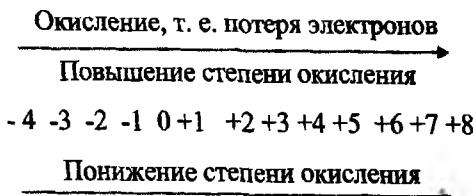
Окислением называют процесс *потери* электронов атомом или ионом. Например, окисление имеет место при следующих превращениях:



Восстановлением называют процесс *приобретения* электронов атомом или ионом, например:



Обобщенно изменение окислительных чисел элементов в окислительно-восстановительных реакциях можно изобразить следующей схемой:



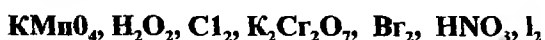
Понижение степени окисления Восстановление, т. е. приобретение электронов

Следовательно, при окислении степени окисления элементов увеличиваются, а при восстановлении - уменьшаются.

Процессы потери и приобретения электронов неразрывно связаны друг с другом и представляют собой как бы две стороны реакции окисления - восстановления (обмена электронами).

Вещества, атомы или ионы которых в ходе реакции приобретают электроны, называют *окислителями* (акцепторами электронов). И, наоборот, вещества, атомы или ионы которых теряют электроны, являются *восстановителями* (донорами электронов).

Окислительные или восстановительные свойства выражены у различных веществ неодинаково. По сравнительной способности отдавать или приобретать электроны иногда вещества располагают в ряд окислителей или восстановителей. Вот ряд наиболее распространенных окислителей

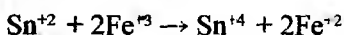


Чем левее в этом ряду расположено вещество, тем сильнее выражено у него окислительное действие.

Восстановительные свойства важнейших восстановителей усиливаются в ряду слева направо:



Химические реакции, которые осуществляются с изменением степени окисления элементов, называются окислительно-восстановительными. Прежнее представление об окислении сводилось к потере *атомов водорода* в течении реакции или присоединения *атомов кислорода*. Обратные процессы назывались восстановлением, т.е., присоединением водорода или потерей кислорода. В тоже время наблюдаются ряд реакций без участия водорода или кислорода. Более четкое представление были сформулированы И.В.Писиржевским (1913 г.) после открытия электронной теории строения материи. Согласно этой теории окислительно-восстановительные реакциями называются реакции, сопровождающие с переходом электронов от одних атомов или ионов к другим.

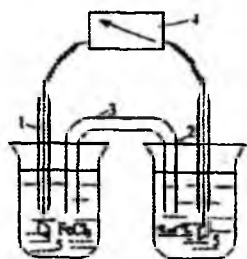


$\text{Sn}^{+2} - 2e \rightarrow \text{Sn}^{+4}$ - окисление, сопровождается отдачей электронов.

$2\text{Fe}^{+3} + 2e \rightarrow 2\text{Fe}^{+2}$ - восстановление, сопровождается принятием электронов.

Ионы олова окисляясь, играют роль восстановителей, ионы железа восстанавливаясь являются окислителями. При этом число отданных и принятых электронов должны быть равными. Чтобы подтвердить, что окислительно-восстановительные реакции протекают с переходом электронов от одних ионов к другим рассмотрим реакцию между олова и железа.

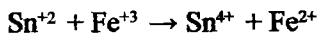
Поместим в разные стаканы (1 и 2) 0,1 М FeCl₃ и SnCl₂ подкисленные соляной кислотой для подавления гидролиза и повышения электропроводности.



Стакан соединяют электролитическим ключом (3), представляющее собой стеклянную трубку, заполненную раствором хлорида калия, через которую ионы могут диффундировать из одного стакана в другой. В каждый стакан погружают платиновые электроды (5), соединенной проволокой и подключают их к чувствительному вольтметру (4).

Вся эта система представляет собой гальванический элемент. Стрелка вольтметра указывает возникновение тока во внешней цепи и укажет его направление. В нашем случае электроны протекают из сосуда (2) с раствором хлорида олова к сосуду (1) с раствором хлорида железа. Если по истечению некоторого времени проанализировать соответствующими реагентами, то окажется, что в сосуде с раствором SnCl₂ окажутся ионы Sn⁴⁺, а в сосуде с раствором FeCl₃ ионы Fe²⁺.

Это подтверждает, что в сосуде (2) происходит окисление ионов Sn²⁺, а в сосуде (1) восстановление ионов Fe⁺³, т.е. наблюдается переход электронов от Sn²⁺ к Fe⁺³, и суммарное уравнение реакции будет, как указывается выше:



Ионы Cl⁻ не окисляются и не восстанавливаются, а лишь перетекают из сосуда (1) к сосуду (2) через электролитическую трубку (3) и осуществляет перенос тока во внутренней цепи.

Подобные гальванические элементы можно составить и для других ионов и величина электродвижущей силы, которую покажет вольтметр является мерой стремления участвующих в реакции ве-

ществ к перераспределению электронов, которую количественно выражают через потенциал (E).

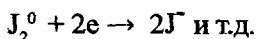
Кислород, будучи элементом, атомы которого склонны к присоединению электронов при взаимодействии с другими атомами или молекулами стремятся присоединять электроны. Отсюда и мнение, что все реакции с кислородом есть реакции окисления.

Разные атомы или ионы имеют разную способность к окислению или восстановлению. Чем легче, какой либо атом или ион теряет электроны, тем более сильным

восстановителем он является, чем легче присоединяется, тем сильным окислителем. В тоже время один и тот же ион или атом может быть и окислителем и восстановителем. В процессе окислительно-восстановительной реакции восстановитель отдаёт электроны, то есть *окисляется*; окислитель присоединяет электроны, то есть *восстанавливается*. Причём любая окислительно-восстановительная реакция представляет собой единство двух противоположных превращений - окисления и восстановления, происходящих одновременно и без отрыва одного от другого. На основании выше изложенного можно сказать, что под окислением понимают все те химические реакции, которые сопровождаются потерей соответствующими атомами, молекулами или ионами электронов. Восстановление - процесс обратный окислению, характеризуется присоединением электронов. Потеря электронов влечет за собой возрастание положительных зарядов. В нашем примере олово двухвалентное теряя два электрона окисляется до четырёхвалентного:



Обратный процесс приобретение электронов приводит к уменьшению положительного заряда:



1. Окисление - восстановление как обмен электронов Химические реакции, при которых электроны переходят от одних атомов или ионов к другим, называются окислительно-восстановительными (редокси-реакциями). Электронные представления об окислительно-вос-

становительных процессах, введенные Л. В. Писаржевским и Я. И. Михайленко, рассматриваются в курсе неорганической химии. Вспомним основные теоретические положения касающиеся реакций окисления - восстановления.

Электроны в растворах не остаются свободными а лишь переходят от одних атомов молекул или ионов к другим. Окисление одних веществ всегда сопровождается восстановлением других. И поэтому число отданных электронов восстановителем должно равняться числу электронов принятых окислителем. Это обстоятельство используется при подборе коэффициентов в уравнениях окислительно-восстановительных реакций.

Число потерянных или присоединенных электронов показывает степень окисления соответствующих элементов при реакции.

Окисление — процесс отдачи электронов с увеличением степени окисления.

При окислении у веществ в результате отдачи электронов увеличивается *степень окисления*. Атомы окисляемого вещества называются *донорами* электронов, а атомы окислителя — *акцепторами* электронов.

В некоторых случаях при окислении молекула исходного вещества может стать нестабильной и распасться на более стабильные и более мелкие составные части

При этом некоторые из атомов получившихся молекул имеют более высокую степень окисления, чем те же атомы в исходной молекуле.

Восстановитель, отдавая электроны, приобретает окислительные свойства, превращаясь в сопряжённый окислитель (сам процесс называется окислением):

восстановитель — e^- ↔ сопряжённый окислитель.

Несвязанный, свободный электрон является сильнейшим восстановителем *Восстановление — процесс присоединения электронов атомом вещества, при этом его степень окисления понижается.* При восстановлении атомы или ионы присоединяют электроны. При этом происходит понижение степени окисления элемента. Примеры: восстановление оксидов металлов до свободных металлов при помощи водорода, углерода, других веществ; восстановление орга-

нических кислот в альдегиды и спирты; гидрогенизация жиров и др.

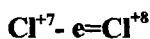
Окислитель, принимая электроны, приобретает восстановительные свойства, превращаясь в сопряжённый восстановитель (сам процесс называют восстановлением):



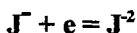
Окислитель и его восстановленная форма, либо восстановитель и его окисленная форма составляет сопряжённую окислительно-восстановительную пару, а их взаимопревращения являются окислительно-восстановительными полуреакциями. В любой окислительно-восстановительной реакции принимают участие две сопряжённые окислительно-восстановительные пары, между которыми имеет место конкуренция за электроны, в результате чего протекают две полуреакции: одна связана с присоединением электронов, то есть восстановлением, другая — с отдачей электронов, то есть окислением. Следует отметить то обстоятельство, что степени окисления в соединениях: металлах и неметаллах (при составлении уравнения электронного баланса) равны нулю: K^0 , Ca^0 , Al^0 , H_2^0 , Cl_2^0 , N_2^0 . В качестве примера приведём степени окисления наиболее типичных элементов:

щелочные металлы	щелочно-земельные	C	Si	N	S	O	Cl, Br, J	F	H
							+7		
					+6				
				+5			+5		
		+4	+4	+4	+4				
				+3			+3		
	+2	+2		+2		+2			
+1				+1			+1		+1
0	0	0	0	0	0	0	0	0	0
					-1	-1	-1	-1	-1
					-2	-2			
				-3					
		-4	-4						

Только окислителями являются вещества, имеющие максимальную, как правило положительную, степень окисления, например: $KCl^{+7}O_4$, $H_2S^{+6}O_4$, $K_2Cr^{+6}O_4$, $HN^{+5}O_3$, $KMn^{+7}O_4$. Это легко доказать. Если бы данные соединения могли быть восстановителями, то в данных состояниях они должны были бы отдавать электроны:



Но элементы хлор и сера не могут существовать с такими степенями окисления. Аналогичным образом, только восстановителями являются вещества, имеющие минимальную, как правило, отрицательную степень окисления, например: H_2S^{-2} , HJ^- , N^{-3}H_3 . В процессе окислительно-восстановительных реакций такие соединения не могут быть окислителями, поскольку им пришлось бы присоединять электроны:



Но для серы и йода ионы с такими степенями окисления не характерны. Элементы с промежуточными степенями окисления, например N^{+1} , N^{+4} , S^{+4} , Cl^{+3} , C^{+2} могут проявлять как окислительные, так и восстановительные свойства.

Степень окисления этих элементов можно установить на основании следующих положений:

1. Водород и металлы при окислительно-восстановительных реакциях почти всегда отдают электроны. Степень окисления водорода равна единице, т.е. H^+ .

2. Кислород обычно приобретает два электрона, т.е. степень восстановления его равна двум, т.е. O^{-2} .

3. Остальные элементы могут иметь как положительные, так и отрицательные заряды, в зависимости какие ионы данный элемент образует.

4. Сумма зарядов составляющих молекулу равна нулю, т.е. молекула бывает электронейтральной.

5. Рассмотрим степень окисления серы в молекуле H_2SO_4 . Степень окисления двух атомов водорода равна двум, т.е. потеряны два электрона. Степень восстановления одного атома кислорода равна двум, т.е. четыре атома кислорода приобрели 8 электронов. Разница составляет $8 - 2 = 6$ электронов, значит атомом серы отданы 6 электронов и ее степень окисления – 6.

6. Разность между количествами потерянных и приобретенных электронов различными видами атомов в сложном ионе определяют его валентность и число зарядов.

Например, в сложном ионе CrO_4^{2-} одним атомом хрома потеряно 6 электронов, а каждым атомом кислорода приобретено 2 электрона, следовательно, четырьмя атомами кислорода - 8 электронов. Разность составляет 2 электрона, поэтому хромат ион минус двухвалентен.

Окислительно-восстановительные реакции довольно широко используются в анализе. В химическом анализе они используются и для открытия катионов и для от-крытия анионов (Mn^{+2} , Cr^{+3} , J , Br^- и т.д.). Кроме того, мешающее влияние некоторых ионов устраняют переводя ее в окисленную или восстановленную форму.

В количественных методах анализа существуют специальные методы, основанные на окислительно-восстановительных реакциях - перманганатометрия, иодометрия, хроматометрия и др. Эти типы реакций так же широко используются в физико-химических методах анализа.

Основные правила составления окислительно-восстановительных реакций Окислительно-восстановительные реакции сопровождаются процессами окисления и восстановления:

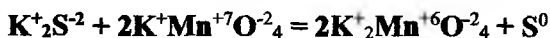
Окисление — это процесс отдачи электронов восстановителем.

Восстановление — это процесс присоединения электронов окислителем. Окислитель **восстанавливается**, а восстановитель **окисляется**.

В окислительно-восстановительных реакциях соблюдается **электронный баланс**: количество электронов, которые отдает восстановитель, равно количеству электронов, которые получает окислитель. Если баланс составлен неверно, составить сложные ОВР у вас не получится.

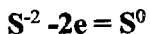
Используется несколько методов составления окислительно-восстановительных реакций (ОВР): метод электронного баланса, метод электронно-ионного баланса (метод полуреакций) и другие. Рассмотрим подробно метод электронного баланса.

«Опознать» ОВР довольно легко — достаточно расставить степени окисления во всех соединениях и определить, что атомы меняют степень окисления:



Выписываем отдельно атомы элементов, меняющих степень окисления, в состоянии ДО реакции и ПОСЛЕ реакции.

Степень окисления меняют атомы марганца и серы:



Марганец поглощает 1 электрон, сера отдает 2 электрона. При этом необходимо, чтобы соблюдался **электронный баланс**. Следовательно, необходимо удвоить число атомов марганца, а число атомов серы оставить без изменения. Балансовые коэффициенты указываем и перед реагентами, и перед продуктами!

Вопросы для самоподготовки.

1. Прежнее представление об окислительно-восстановительных реакциях
2. Современное представление об окислительно-восстановительных реакциях
3. Гальванический элемент.
4. Определения окислителя и восстановителя гальваническим элементом
5. Определение степени окисления ионов.
6. Значение окислительно-восстановительных реакций в анализе.



Глава IV.
КОМПЛЕКСНЫЕ СОЕДИНЕНИЯ.
РЕАКЦИИ КОМПЛЕКСООБРАЗОВАНИЕ.
ПРИМЕНЕНИЕ КОМПЛЕКСНЫХ
СОЕДИНЕНИЙ В
АНАЛИТИЧЕСКОЙ ХИМИИ

Основателем координационной теории комплексных соединений является швейцарский химик Альфред Вернер (1866—1919). Координационная теория Вернера 1893 года была первой попыткой объяснить структуру комплексных соединений.

В 1911 г. осуществление Вернером синтеза более чем 40 оптически активных молекул, не содержащих атомов углерода, убедило химическое сообщество в справедливости его теории.

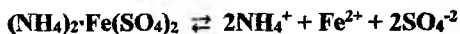
В 1913 г. Вернеру была присуждена Нобелевская премия по химии «в знак признания его работ о природе связей атомов в молекулах, которые позволяли по-новому взглянуть на результаты ранее проведённых исследований и открывали новые возможности для научно-исследовательской работы, особенно в области неорганической химии». Наиболее типичными комплексообразователями являются катионы d-элементов. Лигандами могут быть:

- а) полярные молекулы - NH_3 , H_2O , CO , NO ;
- б) простые ионы - F^- , Cl^- , Br^- , I^- , H^+ ;
- в) сложные ионы - CN^- , SCN^- , NO_2^- , OH^- .

Наряду с солями обычного типа, такими как $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$, FeSO_4 , $\text{Fe}(\text{CN})_2$ и другими, при изучении реакции катионов третьей и следующей аналитических групп мы встретимся с более сложными по составу соединениями. Таковы алюмокалиевые квасцы

$KAl(SO_4)_2 \cdot 12H_2O$, хромо- калиевые квасцы $KCr(SO_4)_2 \cdot 12H_2O$, соль Мора $(NH_4)_2Fe(SO_4)_2 \cdot 6H_2O$, гексацианоферрат калий - $K_4[Fe(CN)_6]$ и т.п. Молекулы этих веществ образуются в результате соединения между собой электрически нейтральных молекул более простых по составу солей,

например:



При растворении эти соли диссоциируют на все составляющие ионы:

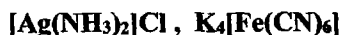
Они представляют собой как бы смесь двух солей-сульфата калия и сульфата алюминия, сульфата аммония и сульфата железа, поэтому их еще называют двойными солями. Но есть соединения высшего порядка, которые диссоциируют иначе:



Здесь $[Fe(CN)_6]^{4-}$ представляет собой единый ион, который не диссоциирует на ионы железа и цианида. Подобные соединения называют комплексными.

$K_4[Fe(CN)_6]$. В этом комплексном соединении ионы калия называют внешней координационной сферой, ферроцианид ион-внутренней координационной сферой Fe^{2+} - центральный атом или комплексообразователь.

CN^- - лиганда или адденда, она может быть ионом или молекулой:



Общее число лигандов координированных с комплексообразователем называют координационным числом. Они могут быть от двух $[Ag(NH_3)_2]Cl$, до $K_4[Fe(CN)_6]$.

Реакции комплексообразование

Это-реакции, в результате которых образуются молекулы или ионы координационных (комплексных) соединений. В состав комплексного соединения обычно входит центральный атом, называемый комплексообразователем и ионы или молекулы, непосредственно связанные с комплексообразователем, называемые лигандами

ми. Ион - комплексообразователь и лиганды образуют *внутреннюю координационную сферу* комплекса. У комплексных ионов имеется внешняя координационная сфера образованная ионами противоположного знака. При записи формулы координационного соединения внутреннюю сферу заключают в квадратные скобки; атомы внешней сферы находятся за квадратными скобками. Пример: в молекуле хлорида диаминосеребра $[\text{Ag}(\text{NH}_3)_2]\text{Cl}$ ион Ag^+ является комплексообразователем, молекулы NH_3 -лигандами, ионы Cl^- образуют внешнюю сферу.

Комплексообразователями чаще всего являются положительно заряженные ионы металлов- Fe^{2+} , Fe^{3+} , Co^{2+} , Ni^{2+} , Cu^{2+} , Ag^+ , Au^{3+} , Zn^{2+} , Hg^{2+} , V^{3+} и др.

Лигандами могут быть ионы типа CN^- , F^- , Cl^- , OH^- , CO_3^{2-} , SO_4^{2-} , молекулы, имеющие неподеленные электронные пары, - H_2O , NH_3 , CO , NO и ряд органических соединений. Лиганды связаны с центральным атомом-комплексообразователем ковалентной связью, образованной по донорно-акцепторному механизму (координационная связь). Лиганды обычно являются донорами электронных пар, а центральный атом — акцептором. Координационную связь иногда обозначают стрелкой (\rightarrow), направленной от донора к акцептору электронов. Число лигандов, координированных комплексообразователем, называют *координационным числом*. Для большинства комплексообразователей координационные числа равны 2, 4, 6. Заряд комплексного иона равен сумме зарядов ионов, входящих во внутреннюю сферу. Так, для $[\text{FeCN}]^3-$ суммарный заряд (-3) равен сумме зарядов Fe^{3+} (+3) и 6CN^- (-6): $+3+(-6) = -3$. Если лигандом служат электронейтральные молекулы (H_2O , NH_3), заряд комплексного иона равен заряду иона комплекс ообразователя.



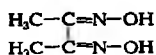
Типы комплексных соединений

Комплексы, образованные ионами металлов и неорганическими лигандами, относят к неорганическим соединениям. В них имеется один атом комплексообразователя и несколько лигандов — неорганических молекул или ионов. Наиболее часто в аналитической химии из неорганических комплексов используют аммиакаты (лиганд - NH_3) и ацидокомплексы (лиганды - Cl^- , Br^- , I^- , SCN^- и другие анионы кислот). Например: $\text{K}_2[\text{HgI}_4]$, $[\text{Ag}(\text{NH}_3)_2]\text{Cl}_2$.

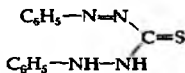
Комплексы с органическими лигандами относят к органическим комплексным соединениям. Среди них особое значение в аналитической химии имеют хелатные (от греч. *chela* — клешня) комплексные соединения, в которых органический лиганд связан в двух своих частях с атомом металла- комплексообразователя. Органические лиганды вступают в комплексообразование с ионами металлов из-за наличия у них активных группировок, содержащих электроотрицательные атомы с не поделёнными электронными парами: - OH , - SH , - COOH , - NH_2 и др. В хелатных соединениях комплексообразователь и лиганд образуют циклы, обеспечивающие высокую стабильность комплексов. Наибольшей стабильностью обладают комплексные соединения с пятью-шестью членами, меньшей — с семи- и восьмичленными циклами.

Лиганды:

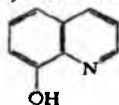
а) диметилглиоксим



б) дитизон



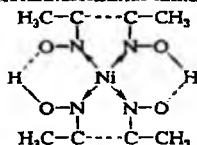
в) 8-оксихинолин



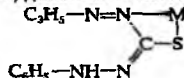
Многие ионы металлов образуют внутрикислечные соедине-

Комплексы:

а) диметилглиоксимат никеля



б) дитизонат металла



Многие ионы металлов образуют внутрикомплексные соединения. Они широко применяются в химическом анализе. Многие из таких соединений плохо растворимы в воде, способны экстрагироваться в органические растворители, что используется для разделения ионов металлов. Хелатные соединения обычно имеют яркие характерные окраски, поэтому их используют как для обнаружения, так и для фотометрического определения металлов.

В заключение дадим два определения:

1) *полиидентатным называют лиганд, образующий несколько связей с центральным атомом, при этом хотя бы одна из них является донорно-акцепторной.*

2) *полиидентатным называют лиганд, образующий несколько связей с центральным атомом, при этом хотя бы одна из них является донорно-акцепторной.*

Устойчивость комплексных соединений.

Как было указано ранее комплексные соединения диссоциируют на ионы внешней координационной сферы K^+ (в случае $K_4[Fe(CN)_6]$) и внутренней координационной сферы- $[Fe(CN)_6]^{4-}$. Ионы железа и цианида в растворе не обнаруживаются. Однако ионы внутренней координационной сферы хоть и в малой степени могут обнаружены в растворе. Рассмотрим это на примере $[Ag(NH_3)_2]NO_3$. При действии KCl или $KBrO_3$ осадки $AgCl$ или $AgBrO_3$ не образуются. Однако при действии других осадителей KJ , H_2S образуются осадки AgJ (желтого цвета), Ag_2S (черного цвета), что означает диссоциация внутренней координационной сферы все таки происходит. Это говорит о неустойчивости комплексных соединений по отношению к некоторым реагентам. Рассмотрим диссоциацию $[Ag(NH_3)_2]NO_3$ по стадиям:

Первая стадия: $[Ag(NH_3)_2]^+ \rightleftharpoons [AgNH_3]^+ + NH_3$

На этой стадии оно диссоциирует как сильный электролит. Далее происходит диссоциация внутренней координационной сферы по ступеням:

Первая ступень: $[Ag(NH_3)_2]^+ \rightleftharpoons [AgNH_3]^+ + NH_3$

Константа ее диссоциации по закону действия масс:

$$K_{[Ag(NH_3)_2]^+} = \frac{[AgNH_3]^+ [NH_3]}{[Ag(NH_3)_2]^+}$$

Вторая ступень: $[AgNH_3]^+ \rightleftharpoons Ag^+ + NH_3$

$$[AgNH_3]^+ = \frac{[Ag]^+ [NH_3]}{[AgNH_3]^+}$$

По второй степени диссоциация идет в незначительной степени и может охарактеризована общей константой:

$$K_{\text{нест.}} = K_{[Ag(NH_3)_2]^+} \cdot K_{[AgNH_3]^+} = \frac{[Ag]^+ [NH_3]^2}{[Ag(NH_3)_2]^+} = 5,8 \cdot 10^{-8}$$

Чем больше эта величина, тем сильнее диссоциирует комплекс. Ее называют константой нестойкости или константой распада комплекса.

Величина обратная константе нестойкости называют константой устойчивости:

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

Чем больше величина константы устойчивости тем и устойчив комплекс.

Применение комплексных соединений в аналитической химии

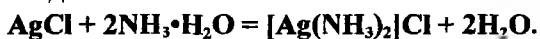
Реакции комплексообразования широко применяются в качественном и в количественном анализе. Рассмотрим основные направления использования комплексов в качественном анализе.

1. Огромное число характерных реакций на те или иные ионы основано на комплексообразовании. Например, по образованию характерно окрашенного комплекса ионов никеля и диметилглиоксимом (реакция Чугаева) можно сделать вывод о наличии ионов никеля в растворе.

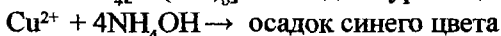
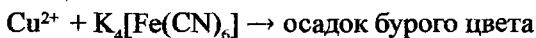
2. Комплексообразование имеет значение не только при обнаружении отдельных ионов, но и для их разделения. Например, для разделения ионов Al^{3+} и Zn^{2+} используется раствор аммиака. Ионы алюминия переходят в осадок $Al(OH)_3$, а ионы цинка образуют аммиачный комплекс $[Zn(NH_3)_6]^{2+}$.

3. Комплексообразование используют для маскировки отдельных ионов. Например, присутствие в растворе ионов Fe^{3+} мешает обнаружению ионов Co^{2+} . Чтобы значительно снизить концентрацию ионов Fe^{3+} и обнаружить ионы кобальта, можно внести в раствор фторид аммония. Образуется прочный комплекс $[\text{FeF}_6]^{3-}$, и концентрация ионов Fe^{3+} снижается настолько, что оказывается возможным обнаружить ион Co^{2+} .

4. Комплексообразование используется для перевода в раствор некоторых малорастворимых веществ. Например, хлорид серебра растворяется при добавлении раствора аммиака, так как образуется комплексное соединение:



5. Для открытия некоторых ионов: $\text{Fe}^{3+} + \text{K}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6] \rightarrow$ осадок синего цвета

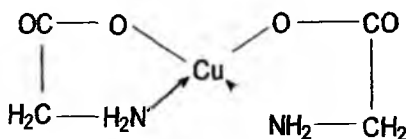


Комплексообразование может быть использован для перевода некоторых осадков в раствор и дальнейшее обнаружение.

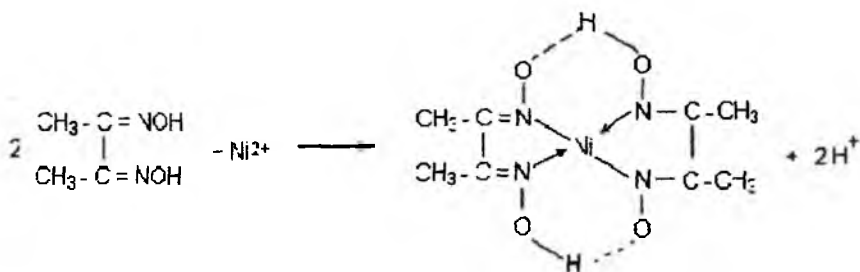
6. В количественном (титрометрическом) анализе есть специальная методика определения основания на реакциях комплексообразования (комплексометрия).

Наряду с неорганическими лигандами широко применяются и органические, которые имеют ряд преимуществ по части избирательности и чувствительности определений. Эти комплексные соединения относятся обычно к типу, так называемых внутрикомплексных соединений. Впервые Ильинским в качестве органического комплексообразователя был применен реагент альфанитрозо-бетта-нафтол для обнаружения кобальта (1884 г.). Широкое применение органических реагентов получило лишь после открытия Чугаевым (1905 г.) реакции никеля с органическим реагентом – диметилглиоксимом (реагент Чугаева). Комплексообразование ионов металлов с органическими реагентами происходит за счет солеобразующих групп – COOH , $=\text{NOH}$, $-\text{NH}_2$, $-\text{SO}_3\text{H}$ и др., где атом водорода при определенных условиях замещается ионами металлов. Если в молекуле органического реагента еще присутствует и лигандообразующие группы, то с атомами металлов образуется еще и координационная

связь. В результате образуются комплексы, которые называются внутриклеточными соединениями. Образованию подобных клеточных соединений склонны аминокислоты, диоксиды, азореагенты и др. Рассмотрим образование клеточного соединения на примере меди и аминокислотной кислоты ($H_2N - CH_2 - COOH$), где сочетаются и солеобразующая группа $-COOH$ присущая лиганду $-NH_2$.



В этом комплексе за счет замены атомов водорода карбоксильной группы образуется ионная связь. Неподеленная пара электронов атомов азота аминокислотной группы смещаются к атому меди и образуют координационные связи.



7. Подобная картина наблюдается при реакции никеля с диметилглиоксимом: Образованные клеточные соединения образуют кольцеобразное строение (циклическое). Атомы азота с двух сторон как клешня рака обхватывают атомы металла и образуют клешневидные комплексы или хелаты (хеле-клешня рака). Внутриклеточные соединения важны для анализа потому, что они растворимы в воде, имеют яркую окраску и весьма устойчивы. Чем длиннее цепь радикала, тем чувствительнее и специфичнее реагент. Единственный недостаток органических реагентов - дефицитность и дороговизна.

Примеры комплексных соединений различных цветов

	Fe^{2+}	Fe^{3+}	Co^{2+}	Cu^{2+}	Al^{3+}	Cr^{3+}
Газообразный вид	$\text{Fe}(\text{H}_2\text{O})_6^{2+}$ Бледно-зеленый	$\text{Fe}(\text{H}_2\text{O})_6^{3+}$ Желто-коричневый	$\text{Co}(\text{H}_2\text{O})_6^{2+}$ Розовый	$\text{Cu}(\text{H}_2\text{O})_6^{2+}$ Сине-голубой	$\text{Al}(\text{H}_2\text{O})_6^{3+}$ Бесцветный	$\text{Cr}(\text{H}_2\text{O})_6^{3+}$ Бледно-зеленый
OH^- разбавленный раствор	$\text{Fe}(\text{H}_2\text{O})_5(\text{OH})^{+}$ Бледно-зеленый		$\text{Co}(\text{H}_2\text{O})_5(\text{OH})^{+}$ Голубой	$\text{Cu}(\text{H}_2\text{O})_4(\text{OH})_2$ Синий	$\text{Al}(\text{H}_2\text{O})_5(\text{OH})^{+}$ Белый	
OH^- концентрированный раствор	$\text{Fe}(\text{H}_2\text{O})_4(\text{OH})_2$ Синевато-зеленый		$\text{Co}(\text{H}_2\text{O})_4(\text{OH})_2$ Голубой	$\text{Cu}(\text{H}_2\text{O})_3(\text{OH})_3$ Синий	$\text{Al}(\text{OH})_3$ Бесцветный	$\text{Cr}(\text{OH})_3$ Бледно-зеленый
NH_3 разбавленный раствор	$\text{Fe}(\text{H}_2\text{O})_5(\text{NH}_3)^{2+}$ Бледно-зеленый		$\text{Co}(\text{H}_2\text{O})_5(\text{NH}_3)^{2+}$ Темно-розовый	$\text{Cu}(\text{H}_2\text{O})_4(\text{NH}_3)_2$ Синий	$\text{Al}(\text{H}_2\text{O})_5(\text{NH}_3)^{3+}$ Белый	
NH_3 концентрированный раствор	$\text{Fe}(\text{H}_2\text{O})_4(\text{NH}_3)_2$ Бледно-зеленый		$\text{Co}(\text{H}_2\text{O})_4(\text{NH}_3)_2$ Желтый		$\text{Al}(\text{H}_2\text{O})_3(\text{NH}_3)_3$ Белый	$\text{Cr}(\text{H}_2\text{O})_3(\text{NH}_3)_3$ Бледно-зеленый
Ox_2^{2-}	FeO_4^{2-} Желто-зеленый		CoO_2 Розовый	CuO_2 Голубой		

Вопросы для самоподготовки

1. Простые и двойные соли, их диссоциация.
2. Комплексные соли и их диссоциация.
3. Строение комплексных солей.
4. Устойчивость комплексов.
5. Внутрикомплексные соединения
6. Строение внутренних комплексов
7. Преимущества и недостатки органических реагентов.
8. Значение комплексных соединений в анализе.
9. Комплексные соединения
10. Образованные комплексные соединения

Глава V. КЛАССИФИКАЦИЯ КАТИОНОВ ПЕРВАЯ АНАЛИТИЧЕСКАЯ ГРУППА КАТИОНОВ

1. Общая характеристика катионов первой группы



К 1-й аналитической группе относят катионы K^+ , Na^+ , NH_4^+ , Mg^{2+} и некоторые другие. Большинство солей этих катионов хорошо растворимо в воде. Поэтому группового реагента, осаждающего все четыре катиона, нет. При систематическом анализе ионы K^+ , Na^+ и Mg^{2+} открывают в последнюю очередь, так как катионы других групп мешают их обнаружению и должны быть предварительно удалены. В водных растворах все катионы 1-й аналитической группы бесцветны.

Металлы калий и натрий, относящиеся к 1 группе системы Д. И. Менделеева, образуют сильные щелочи - едкий натр $NaOH$ и едкое кали KOH .

Гидроокись аммония NH_4OH , наоборот, является слабым основанием. Однако ион NH_4^+ близок по свойствам к катиону K^+ и образует несколько аналогичных малорастворимых солей. Очень важно, что соли аммония, в отличие от солей K^+ и Na^+ , разлагаются при нагревании и, следовательно, могут быть удалены прокаливанием.

Все соли NH_4^+ легко гидролизуются, тогда как из солей калия и натрия подвергаются гидролизу только соли слабых кислот (угольной, уксусной и др.).

Металл магний, относящийся ко II группе периодической системы, во всех соединениях имеет степень окисления +2 и отличается от остальных катионов 1-й аналитической группы рядом свойств.

Так, гидроокись магния $Mg(OH)_2$ плохо растворима в воде и является довольно слабым основанием. Ион Mg^{2+} можно считать пере-

ходным между катионами 1-й и 2-й групп. Основной карбонат магния $(\text{MgOH})_2\text{CO}_3$, подобно карбонатам катионов 2-й группы, мало растворим в воде. Однако он растворяется в избытке солей аммония и при действии карбонатом аммония $(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$ в присутствии хлорида аммония NH_4Cl не выпадает в осадок. Поэтому ион Mg^{2+} остается в растворе с катионами 1-й группы.

Катионы 1-й аналитической группы играют большую роль в биохимических и агрохимических процессах. Они могут содержаться в почвах как в подвижном, т. е. доступном для усвоения растениями, так и в связанном состоянии. В водной вытяжке из почвы катионы K^+ , Na^+ , NH_4^+ и Mg^{2+} обычно присутствуют в виде легко растворимых солей (хлоридов, сульфатов, нитратов, карбонатов и т. п.). Значительное содержание солей натрия (Na_2SO_4 , NaCl , NaHCO_3) характерно для засоленных почв. При этом наиболее вреден для растений в почве гидрокарбонат натрия NaHCO_3 , присутствие которого даже в небольших количествах вызывает их гибель.

Ионы K^+ и NH_4^+ , в противоположность катиону Na^+ необходимы для минерального питания растений.

Магний содержится в зеленом пигменте растений - хлорофилле. Поэтому небольшие количества солей Mg^{2+} в почве также необходимы для нормальной жизнедеятельности растительного организма.

Анализируя водные вытяжки, можно выяснить пригодность почвы для возделывания тех или иных культур и определить меры, необходимые для ее улучшения.

Катионы 1-й аналитической группы входят в состав важнейших минеральных удобрений. Калий вносят в почву в виде калийной селитры, сульфата, хлорида и других калийных солей. Ион NH_4^+ содержится в аммонийной селитре, сульфате и хлориде аммония, в аммофосе $\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4$ и диаммофосе $(\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4$.

Натрий является составной частью чилийской селитры NaNO_3 . Магний входит в состав доломита $\text{CaCO}_3 - \text{MgCO}_3$, который применяют как известковое и магниезальное удобрение. Поэтому естественно, что реакции катионов K^+ , Na^+ , NH_4^+ и Mg^{2+} широко используют в аналитических лабораториях для анализа минеральных удобрений. Помимо этого, соединения натрия и калия (хлориды, фосфаты, гидрокарбонаты, сложные органические вещества) являются не-

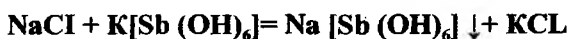
переменной составной частью тканей и физиологических жидкостей животных. 0,9 %-ный раствор NaCl (физиологический раствор) используют при кровопотерях и биологических исследованиях. Гидрокарбонат натрия и окись магния служат для нейтрализации избыточной кислотности желудочного сока. Бромиды калия и натрия употребляют в качестве средств, успокаивающих нервную систему.

Поскольку аммиак и соли аммония образуются при гниении белка, наличие их в природных водах служит признаком загрязненности. Определяя качество воды, делают пробы на присутствие катиона NH_4^+ и некоторых других ионов.

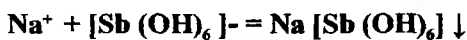
2. Реакции катиона натрия Na^+

Для изучения реакций Na^+ можно пользоваться растворами его хлорида, сульфата или нитрата. Известно очень немного малорастворимых соединений натрия.

1. Гексагидроксостибиат (V) калия $\text{K}[\text{Sb}(\text{OH})_6]$ осаждает из растворов солей Na^+ белый кристаллический осадок гексагидроксостибиата (V) натрия:

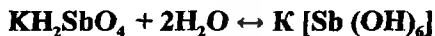


или



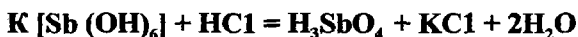
К 2-3 каплям раствора соли Na^+ прибавьте равный объем реактива и потрите стеклянной палочкой внутреннюю поверхность стенок пробирки. Рассмотрите осадок, убедитесь, что он кристаллический.

* Применяемый реактив иногда называют «антимонатом». Гексагидроксостибиат калия получается при взаимодействии дигидроантимоната калия с водой



Разделите осадок на четыре части, испытайте растворимость его в холодной и горячей воде, в HCl и NaOH.

Для безошибочного открытия иона Na^+ необходимо соблюдать следующие условия. Реакцию можно выполнять только в нейтральной среде раствора ($\text{pH} \approx 7$), так как в кислой среде гексагидроксостибиат (V) калия превращается в ортосурьмяную кислоту H_3SbO_4 :



а последняя разлагается с выделением аморфного осадка мета сурьмяной кислоты $HSbO_3$:



Поэтому, наблюдая выпадение аморфного осадка, нельзя делать вывод о присутствии ионов Na^+ .

В сильно щелочной среде осадок $Na [Sb(OH)_6]$ растворяется с образованием средней соли Na_3SbO_4 :



По этим причинам кислый анализируемый раствор предварительно нейтрализуют едким кали (можно и K_2CO_3), а щелочной - слабой кислотой (обычно- уксусной).

Поскольку растворимость $Na[Sb(OH)_6]$ при нагревании сильно возрастает, осаждение производят на холоду ($15-20^\circ C$). Иногда охлаждают пробирку с раствором водой под краном.

Потирание стеклянной палочкой необходимо, чтобы предотвратить образование пересыщенного раствора $Na[Sb(OH)_6]$ и ускорить выпадение осадка. Прежде чем делать вывод об отсутствии иона Na^+ , нужно дать содержимому пробирки постоять 10-15 мин.

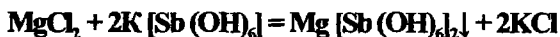
Обнаружению иона Na^+ с помощью $K[Sb(OH)_6]$ мешают катионы NH_4 и Mg^{2+} .

Соли аммония, образованные сильными кислотами, сообщают раствору кислую реакцию вследствие гидролиза, например:



а кислоты, как уже говорилось, разлагают $K[Sb(OH)_6]$ с выделением осадка мета сурьмяной кислоты $HSbO_3$.

Ионы Mg^{2+} образуют с реактивом белый кристаллический осадок гексагидроксостибиата (V) магния



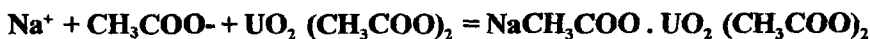
который можно ошибочно принять за $Na [Sb(OH)_6]$.

Мешают открытию Na^+ и катионы 2-й аналитической группы. Следовательно, катион Na^+ можно открывать действием $K[Sb(OH)_6]$

только после того, как из раствора удалены ионы NH_4 , Mg^{2+} , а также катионы 2-й группы.

Эта реакция не отличается высокой чувствительностью (минимальная концентрация 1:3300) и позволяет открывать ионы Na^+ только в достаточно концентрированных растворах. Слишком разбавленные растворы концентрируют выпариванием. Но гораздо проще и удобнее применять в этих целях катиониты. Поместите в тигель 1-2 мл очень разбавленного раствора соли натрия, с которым гексагидроксостибиат (V) калия уже не дает положительной реакции (концентрация меньше, чем 1:3300). Прибавьте к раствору пипеткой одну каплю суспензии Н- катионита КУ-1 (или КУ-2) и перемешивайте стеклянной палочкой в течение 5 мин. Жидкость декантируйте, а 5-10 зерен катионита, поглотившего ионы Na^+ , перенесите на предметное стекло в каплю реактива - раствора гексагидроксостибиата (V) калия. Через 2-3 мин наблюдайте в микроскоп кристаллы гексагидроксостибиата (V) натрия, характерные для быстрой кристаллизации. С помощью катионитов удастся (даже в статических условиях) повысить чувствительность реакции в десятки раз.

Микрокристаллоскопическая реакция с ацетатом уранила:
 $\text{UO}_2(\text{CH}_3\text{COO})_2$. На сухое предметное стекло поместите каплю раствора соли Na^+ и осторожно выпарьте досуха. Поместите рядом каплю раствора ацетата уранила $\text{UO}_2(\text{CH}_3\text{COO})_2$ в разбавленной уксусной кислоте и смешайте палочкой реактив с сухим остатком. Через 1-2 мин образуются кристаллы натрий-уранил-ацетата $\text{NaCH}_3\text{COO} \cdot \text{UO}_2(\text{CH}_3\text{COO})_2$, имеющие вид желтоватых тетраэдров (или октаэдров), хорошо различимых под микроскопом. Сущность этой реакции можно выразить уравнением.

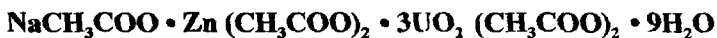


Эта реакция чувствительнее, чем с $\text{K} \cdot [\text{Sb}(\text{OH})_6]$. Открываемый минимум ее около 1 мкг Na^+ . Однако в присутствии больших количеств Mg^{2+} могут получиться похожие кристаллы тройной соли CH_3COO^-



Микрокристаллоскопическая реакция с ацетатом диук-уранила $\text{Zn}(\text{CH}_3\text{COO})_2 \cdot 3\text{UO}_2(\text{CH}_3\text{COO})_2$. Из растворов солей Na^+ ,

подкисленных уксусной кислотой, этот реактив осаждает зеленовато-желтые тетраэдры ацетата натрий-цинк-уранила



На предметное стекло поместите каплю раствора соли Na^+ , выпарите досуха, поместите рядом каплю реактива и концом палочки соедините ее с сухим остатком. Через 2—3 мин рассмотрите выпавшие кристаллы под микроскопом.

Реакция очень чувствительна (открываемый минимум 0,01 мкг Na^+). Другие катионы 1-й и 2-й аналитических групп не мешают открытию, если количество их не превышает концентрацию Na^+ в десятки раз.

Проба на окрашивание пламени. Все летучие соли Na^+ окрашивают бесцветное пламя горелки в интенсивно желтый цвет. Для выполнения пробы лучше всего взять NaCl , как наиболее летучее соединение.

Стеклянную палочку со впаянной в нее платиновой провололочкой внесите в бесцветное пламя. Если провололочка достаточно чиста, пламя останется бесцветным. В противном случае ее надо очистить, опуская в соляную кислоту и снова внося в пламя до тех пор, пока оно не перестанет окрашиваться.

Очищенную провололочку погрузите в раствор хлорида натрия NaCl или захватите петлей немного сухой соли. Пламя горелки окрасится солью Na^+ в характерный желтый цвет. С сухой солью проба удается лучше, чем с раствором.

Проба чрезвычайно чувствительна (открываемый минимум 0,0001 мкг Na^+). Так как следы натрия имеются повсюду, делать вывод о присутствии Na^+ в анализируемом веществе можно только при ярко-желтой окраске пламени, не исчезающей в течение нескольких секунд.

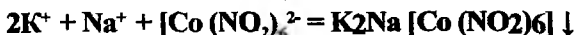
3. Реакции катиона калия K^+

Для изучения реакций иона K^+ обычно пользуются растворами KCl , K_2SO_4 или KNO_3 . Важнейшим реактивом на ион K^+ является гексанитрокобальтат (III) натрия.

1. Гексанитрокобальтат (III) натрия $\text{Na}_3[\text{Co}(\text{NO}_2)_6]$ выделяет из растворов солей K^+ желтый кристаллический осадок двойной соли калия и натрия:



ИЛИ



Для выполнения реакции необходим свежеприготовленный раствор гексанитрокобальтата (III) натрия $\text{Na}_3[\text{Co}(\text{NO}_2)_6]$, так как при хранении реактив разлагается с выделением ионов Co^{2+} , имеющих розовую окраску. Порозовевший раствор реактива не пригоден к употреблению.

К 2-3 каплям раствора соли K^+ прибавьте 3 капли реактива и потрите стеклянной палочкой о стенки пробирки. Выпадает желтый кристаллический (но не аморфный!) осадок.

Реакция достаточно чувствительна, минимальная концентрация для нее 1:13

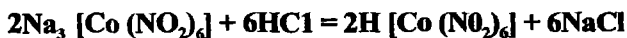
1. Можно выполнять ее на часовом или предметном стекле.

При выполнении реакции необходимо соблюдать следующие условия.

Анализируемый раствор должен иметь pH не больше 7, так как в щелочной среде реактив легко разлагается с выделением темно-бурого аморфного осадка гидроксида $\text{Co}(\text{OH})_3$:



В сильноокислой среде образуется очень нестойкая кислота $\text{H}_3[\text{Co}(\text{NO}_2)_6]$:



которая в момент образования разлагается с выделением оксидов азота:

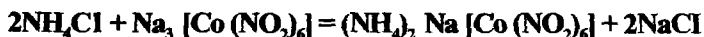


Однако в уксусной кислоте ни сам реактив, ни образующийся осадок не разрушаются.

Потирание стеклянной палочкой о стенки пробирки предотвращает образование пересыщенного раствора и ускоряет вы-

падение осадка. Из разбавленных растворов он выделяется после непродолжительного стояния.

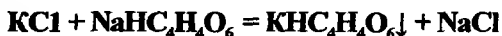
Присутствие солей NH_4 мешает выполнению реакции, так как при этом тоже выпадает желтый кристаллический осадок:



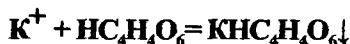
Ион Mg^{2+} , образующий с реактивом растворимое соединение, открытию калия не мешает.

Таким образом, катион K^+ следует открывать действием гексанитрокобальтата (III) натрия $\text{Na}_3[\text{Co}(\text{NO}_2)_6]$ в нейтральном или уксуснокислом растворе, могущем содержать Mg^{2+} , но не содержащем солей NH_4^+ , которые должны быть предварительно удалены прокаливанием.

Гидротартрат натрия $\text{NaHC}_4\text{H}_4\text{O}_6$ выделяет из нейтральных растворов солей K^+ белый мелкокристаллический осадок гидротартрата калия

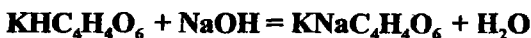
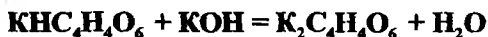


или

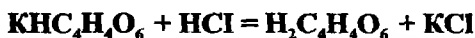


К 4-5 каплям раствора соли K^+ прибавьте столько же реактива, потрите палочкой о стенки пробирки и охладите под краном. Испытайте растворимость осадка в холодной и горячей воде, отношение его к действию минеральных кислот, уксусной кислоты и щелочей.

Реакцию нужно проводить в нейтральной среде. В присутствии щелочей получаются хорошо растворимые средние соли винной кислоты:



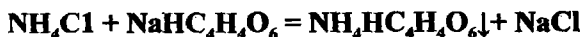
В сильноокислой среде осадок также не выпадает из-за образования растворимой винной (виннокаменной) кислоты:



В уксусной кислоте осадок не растворяется. Гидротартрат калия $\text{KHC}_4\text{H}_4\text{O}_6$ заметно растворим в воде и из разбавленных растворов не

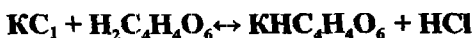
осаждается. С повышением температуры растворимость его еще более увеличивается. Поэтому реакцию следует выполнять на холоду и с достаточно концентрированным раствором соли калия. Быстрому выпадению осадка способствует потирание стеклянной палочкой стенок пробирки.

Реакция мало чувствительна, минимальная концентрация 1: 1000. Присутствие солей аммония мешает обнаружению K^+ , так как ион NH_4^+ тоже образует с реактивом малорастворимый осадок:

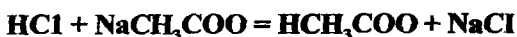


Очевидно, что перед открытием K^+ ион NH_4^+ , а также катионы других групп должны быть удалены из раствора.

Вместо гидротартрата натрия $NaHC_4H_4O_6$ для обнаружения иона K^+ можно использовать винную кислоту, например:

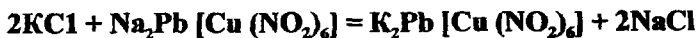


Однако из-за растворимости гидротартрата калия $KHC_4H_4O_6$ в сильных кислотах эта реакция обратима. Чтобы сместить равновесие ее вправо и получить осадок, к реагирующей смеси прибавляют немного ацетата натрия $NaCH_3COO$. Благодаря этому сильная кислота заменяется слабой уксусной:

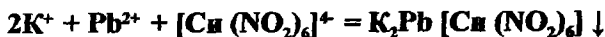


в которой осадок $KHC_4H_4O_6$ нерастворим. Кроме того, сильную кислоту можно осторожно нейтрализовать несколькими каплями едкого натра.

Микрорекристаллоскопическая реакция с тройным нитритом $Na_2Pb[Cu(NO_2)_6]$. Реактив дает с солями K^+ черные или коричневые кубические кристаллы $K_2Pb[Cu(NO_2)_6]$:



или



На предметное стекло нанесите каплю раствора соли K^+ и выпарьте досуха. Поместите рядом каплю реактива и смешайте палочкой с сухим остатком. Рассмотрите форму и цвет кристаллов под микроскопом (рис- 1). Реакцию выполняют при рН 7.

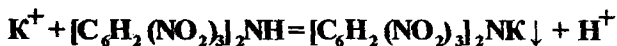


Рис 1. Кристаллы $\text{Na}_2\text{Pb}[\text{Cu}(\text{NO}_2)_6]$

Возьмите в микротигель 2 мл раствора соли K^+ с концентрацией ниже, чем 1 : 7000. Прибавьте 20 - 30 набухших зерен Н-катионита (КУ-1, КУ-2 или СБС) в виде 1-2 капель суспензии. Перемешивайте стеклянной палочкой в течение 5 мин. Затем жидкость слейте и 5-10 зерен катионита перенесите в каплю раствора $\text{Na}_2\text{Pb}[\text{Cu}(\text{NO}_2)_6]$ на предметное стекло. Через 2-3 мин наблюдайте под микроскопом кристаллы $\text{K}_2\text{Pb}[\text{Cu}(\text{NO}_2)_6]$.

Ионы NH_4^+ мешают обнаружению K^+ , так как тоже образуют с тройным нитритом черные кристаллы. Ионы Na^+ и Mg выполнению реакции не мешают.

Капельная реакция с дипикриламином $[\text{C}_6\text{H}_2(\text{NO}_2)_3]_2\text{NH}$. Этот органический реагент, называемый также *реактивом Полуэктова*, дает с ионом K^+ оранжево-красный кристаллический осадок калиевой соли:



На листок фильтровальной бумаги нанесите каплю нейтрального раствора соли K^+ , и прибавьте каплю реактива. Появляющееся оранжево-красное пятно не исчезает при смачивании 1-2 каплями 2 н. соляной кислоты.

Ион NH_4^+ при большой концентрации тоже образует осадок с дипикриламином.

Проба на окрашивание пламени. Летучие соли калия (например, KCl) окрашивают бесцветное пламя горелки в характерный фиолетовый цвет. В присутствии солей натрия, сообщающих пламени интенсивно желтый цвет, фиолетовая окраска калия маскируется. В таких случаях окрашенное пламя рассматривают через синее кобальтовое стекло или через индиговую призму, которые не пропускают желтых лучей. Благодаря этому фиолетовое окрашивание солей калия удастся наблюдать при одновременном присутствии соединений натрия.

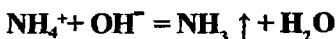
4. Реакции катиона аммония NH_4^+ .

Для выполнения реакций берут раствор хлорида аммония NH_4Cl или сульфата аммония $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$.

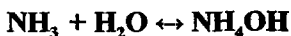
I. Щелочи NaOH , KOH и др. (а также гидролитически щелочные соли) выделяют из солей аммония при нагревании газообразный аммиак:



или

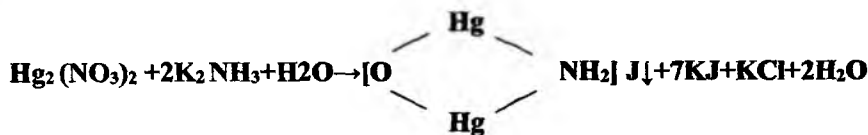


К 2-3 каплям раствора соли NH_4^+ прибавьте 3-4 капли щелочи и поставьте на водяную баню. Выделение аммиака NH_3 можно обнаружить по запаху, но лучше воспользоваться для этого индикаторной бумагой или бумагой, смоченной раствором нитрата ртути(1) $\text{Hg}_2(\text{NO}_3)_2$. Полоску влажной лакмусовой (или фенолфталеиновой) бумаги подержите в парах над пробиркой, но не касайтесь внутренней поверхности ее стенок. При этом газообразный аммиак взаимодействует с водой:

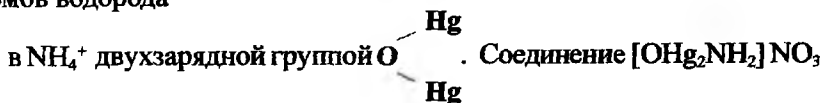


Образующееся основание окрашивает лакмусовую бумагу в синий цвет, а фенолфталеиновую - в розовый.

Фильтровальная бумага, пропитанная нитратом ртути (1) $\text{Hg}_2(\text{NO}_3)_2$, чернеет от аммиака из-за выделения мельчайших частиц свободной ртути:



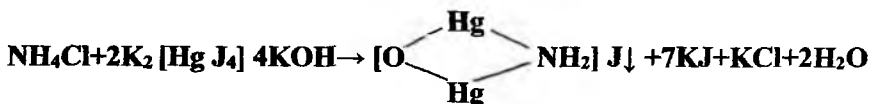
Комплексный катион $[\text{OHg}_2\text{NH}_2]^+$ получается при замещении двух атомов водорода



называют нитратом оксодимеркураммония. Для обнаружения очень

малых количеств аммиака NH_3 пользуются так называемой газовой камерой. На нижнее часовое стекло помещают смесь соли аммония и щелочи, а на внутреннюю поверхность верхнего стекла - влажную красную лакмусовую бумажку. Затем газовую камеру ставят на водяную баню и наблюдают изменение окраски индикаторной бумаги.

2. Реактив Несслера, т. е. смесь $\text{K}_2[\text{HgI}_4]$ и KOH , выделяет из растворов солей NH_4^+ красно-бурый осадок иодида оксодимеркураммония:



К одной капле разбавленного раствора соли NH_4^+ на часовом (или предметном) стекле прибавьте 2-3 капли реактива Несслера. Выполняя реакцию, обязательно действуйте избытком реактива, так как образующийся осадок растворим в солях аммония. От следов аммиака NH_3 или иона NH_4 красно-бурый осадок не выпадает, но раствор окрашивается в желтый или оранжевый цвет.

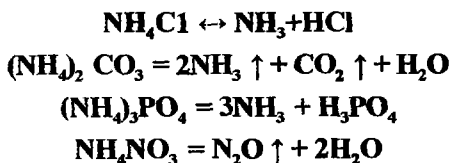
Реакция чрезвычайно чувствительна и показывает присутствие даже случайных примесей NH_4 . Поэтому ее используют не для открытия иона NH_4 , а, главным образом, для проверки полноты удаления аммонийных солей, мешающих обнаружению других ионов.

Реактив Несслера применяют в сельскохозяйственном анализе для проверки качества природных вод. В питьевой воде, предназначенной для животных, присутствие аммиака не допускается.

1. Термическое разложение солей аммония. Ранее было отмечено, что ион NH_4 мешает обнаружению K^+ , так как дает осадки с $\text{Na}_3[\text{Co}(\text{NO}_2)_6]$, $\text{NaHC}_4\text{H}_4\text{O}_6$ и $\text{Na}_2\text{Pb}[\text{Cu}(\text{NO}_2)_6]$. Помимо этого, соли аммония, гидролизуясь, образуют минеральные кислоты, разлагающие $\text{K}[\text{Sb}(\text{OH})_6]$ с выделением осадка мета сурьмяной кислоты HSbO_3 . Следовательно, ионы NH_4 мешают и обнаружению ионов Na^+ действием $\text{K}[\text{Sb}(\text{OH})_6]$.

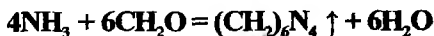
Если в анализируемом растворе обнаружен ион NH_4 , то его нужно удалить прежде, чем приступить к открытию катионов K^+ и Na^+ .

Для этого используют свойство аммонийных солей при высоких температурах легко разлагаться и улетучиваться, образуя те или иные газообразные продукты:



Раствор, содержащий все катионы 1-й группы, поместите в тигель (или фарфоровую чашку), осторожно выпарьте досуха и прокаливайте сухой остаток до тех пор, пока не прекратится выделение белого «дыма». Последний появляется потому, что газообразные аммиак NH_3 и хлористый водород HCl , выходя из области высокой температуры, снова соединяются между собой и образуют мельчайшие кристаллики хлорида аммония NH_4Cl . Соли аммония, образованные нелетучими кислотами (H_2SO_4 , H_3PO_4), белого «дыма» при прокаливании не дают. Когда тигель остынет, растворите часть сухого остатка в небольшом количестве воды и сделайте пробу на полноту удаления иона NH_4^+ со щелочью (или с реактивом Несслера). Если полное удаление его не достигнуто, продолжайте прокаливание.

Термическое разложение — не единственный метод удаления солей аммония. Иногда для этого пользуются свойством формальдегида связывать аммиак, выделяющийся из аммонийных солей в щелочной среде:



Осадок уротропина $(\text{CH}_2)_6\text{N}_4$ отделяют центрифугированием, а в растворе беспрепятственно открывают калий. Связывание аммиачного азота формальдегидом возможно не только в щелочной, но также в нейтральной и слабокислой средах.

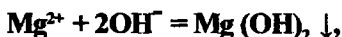
5. Реакции катиона магния Mg^{2+}

Для изучения реакций Mg^{2+} берут раствор хлорида MgCl_2 или сульфата магния MgSO_4 . Реакции Mg^{2+} сильно отличаются от реакций остальных катионов 1-й группы. Исключение составляет проба с $\text{K}[\text{Sb}(\text{OH})_6]$, при которой ион Mg^{2+} дает осадок $\text{Mg}[\text{Sb}(\text{OH})_6]_2$, неотличимый по виду от $\text{Na}[\text{Sb}(\text{OH})_6]$; следовательно, Mg^{2+} мешает обнаружению Na^+ .

I. Щелочи NaOH и KOH выделяют из растворов солей Mg^{2+} белый аморфный осадок гидроокиси:



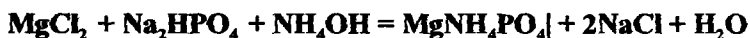
или



В ходе анализа эту реакцию используют для отделения Mg^{2+} от других катионов 1-й группы, у которых гидроокиси хорошо растворимы в воде. NH_4OH осаждает ионы Mg^{2+} не полностью. В присутствии же солей NH_4^+ диссоциация NH_4OH настолько подавляется, что осадок гидроокиси магния $Mg(OH)_2$ вовсе не выпадает (из-за недостатка ионов OH^- в растворе).

К 2-3 каплям раствора соли Mg^{2+} прибавьте столько же раствора едкого кали KOH; обратите внимание на аморфный характер осадка $Mg(OH)_2$. В другой пробирке к 2 каплям раствора соли Mg^{2+} прилейте сначала 2 капли насыщенного раствора хлорида аммония NH_4Cl а затем 2 капли NH_4OH . Убедитесь, что осадок не выпадает. Очевидно, $Mg(OH)_2$ растворяется не только в кислотах, но также и в солях аммония. Причины этого подробно рассмотрены на стр. 57.

2. Гидрофосфат натрия Na_2HPO_4 в присутствии NH_4OH и NH_4Cl образует с солями Mg^{2+} белый кристаллический осадок фосфата магния-аммония:



Хлорид аммония прибавляют, чтобы от действия NH_4OH не выпал осадок $Mg(OH)_2$. Фосфат магния-аммония растворим в минеральных кислотах и даже в уксусной кислоте, поэтому реакцию выполняют в нейтральном или слабощелочном растворе. К 2-3 каплям раствора соли Mg^{2+} прибавьте 2 капли раствора NH_4Cl и 4 капли реактива Na_2HPO_4 . Затем добавляйте 2 н. NH_4OH до щелочной реакции на лакмус (или до появления запаха аммиака), перемешивая раствор палочкой после добавления каждой капли реактива. Из разбавленных растворов осадок выпадает не сразу: появление его можно ускорить взбалтыванием или потиранием палочкой о стенки пробирки. Иногда дают раствору постоять 15—20 мин. Реакция с гидрофосфатом натрия достаточно чувствительна и чаще всего используется для открытия Mg^{2+} в ходе систематического анализа.

Катионы других аналитических групп (кроме 1-й группы) мешают обнаружению Mg^{2+} , так как тоже дают с гидрофосфатом натрия нерастворимые фосфаты. Поэтому эти катионы нужно предварительно удалить.

Реакцию с гидрофосфатом натрия можно выполнить и микрокристаллоскопический. На предметное стекло поместите каплю испытуемого раствора, содержащего немного хлорида аммония, и подержите 2—3 мин над отверстием склянки с 25%-ным водным аммиаком. Затем введите в каплю кристалл $Na_2HPO_4 \cdot 12H_2O$ и рассмотрите ее под микроскопом. При медленной кристаллизации получают характерные кристаллы фосфата магния-аммония $MgNH_4PO_4 \cdot 6H_2O$ (рис. 2, а), а при быстрой они приобретают форму звездочек или дендритов (рис. 2, б). Реакция очень чувствительна (открываемый минимум 0,012 мкг Mg_2^+). Другие катионы 1-й группы не мешают выполнению реакции.

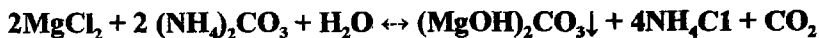
Из слишком разбавленных растворов ионы Mg^{2+} концентрируют при помощи катионитов.

3. Растворимые карбонаты Na_2CO_3 и K_2CO_3 выделяют из растворов солей Mg^{2+} белый аморфный осадок основного карбоната:



К 2-3 каплям раствора соли Mg^{2+} добавьте равный объем раствора карбоната натрия Na_2CO_3 . Убедитесь, что осадок $(MgOH)_2CO_3$ растворяется в кислотах.

Карбонат аммония также частично осаждает ионы Mg^{2+} в виде основной соли:



Однако эта реакция обратима, и равновесие ее сильно смещено влево. Если же к раствору предварительно прибавить немного хлорида аммония, то осадок основного карбоната магния $(MgOH)_2CO_3$ вовсе не образуется. Убедитесь на опыте, что осадок основного карбоната магния растворим в солях аммония.

Растворимость $(MgOH)_2CO_3$ в избытке солей аммония используют для отделения Mg^{2+} от катионов 2-й группы, осаждаемых карбонатом

аммония. Ион Mg^{2+} , остающийся при этом в растворе, относят к 1-й аналитической группе.

4. Реакция с хромогеном черным. Органический краситель хромоген черный специальный ET-00, имеющий состав $C_{20}H_{13}O_7N_3S$, образует с ионами Mg^{2+} комплекс винно-красного цвета.

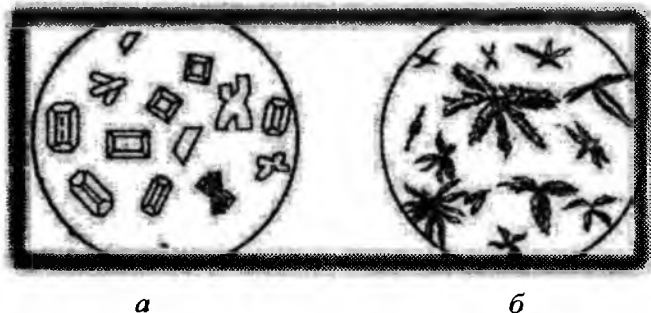


Рис. 2 Кристаллы $MgNH_4PO_4 \cdot 6H_2O$
a – при медленной кристаллизации;
б – при быстрой кристаллизации

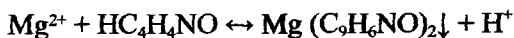
К 4-5 каплям раствора соли Mg^{2+} прибавьте 1-2 капли раствора аммиака (или аммонийной буферной смеси) и 2-3 капли раствора хромогена черного*. Раствор становится винно-красным, но осадок не выпадает, так как получающееся соединение хорошо растворимо в воде.

Вместо раствора хромогена черного можно добавить несколько крупинок сухого реактива, т. е. смеси красителя с хлоридом натрия в отношении 1 : 100

5. Реакция с титановым желтым. Органический краситель титановый желтый $C_{28}H_{19}O_0N_5S_4Na_2$ имеет в щелочных растворах желтую окраску. С ионами Mg^{2+} он дает соединение красного цвета.

На часовой стекло (или капельную пластинку) поместите капля раствора титанового желтого, добавьте каплю 2 н. раствора едкого натра и внесите каплю исследуемого раствора. В присутствии иона Mg^{2+} смесь окрашивается в красный цвет или выпадает красный осадок.

6. 8-Оксихинолин $\text{HC}_9\text{H}_6\text{NO}$ из аммиачных растворов солей магния выделяет зеленовато-желтый кристаллический осадок оксихинолята магния:



Осадок растворим в минеральных кислотах

Ион K^+ можно беспрепятственно открывать в присутствии Na^+ и Mg^{2+} . Что касается ионов NH_4^+ и Mg^{2+} , то обнаружению их драп катионы 1-й группы не мешают. Систематический ход анализа смеси катионов 1-й группы построен с учетом этих особенностей отдельных ионов.

Глава VI

ВТОРАЯ АНАЛИТИЧЕСКАЯ ГРУППА КАТИОНОВ

1. Общая характеристика катионов второй группы

Ко 2-й аналитической группе относятся ионы Ca^{2+} , Sr^{2+} и Ba^{2+} . Образующие их металлы расположены во II группе системы Д. И. Менделеева, называются щелочноземельными и отличаются высокой химической активностью, растущей от кальция к барию.

Катионы 2-й аналитической группы бесцветны и водных растворов не окрашивают.

Ионы Ca^{2+} , Sr^{2+} и Ba^{2+} (в отличие от катионов 1-й группы) образуют не растворимые в воде карбонаты. Поэтому их осаждают действием карбоната аммония $(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$, который и является групповым реагентом.

Из солей Ca^{2+} , Sr^{2+} и Ba^{2+} нерастворимы, кроме того, сульфаты, фосфаты и оксалаты. Однако осаждают катионы 2-й группы в виде этих солей нецелесообразно, так как сульфаты их не растворимы в сильных кислотах и с большим трудом снова переводятся в раствор, а ионы PO_4^{3-} и $\text{C}_2\text{O}_4^{2-}$, присутствуя в смеси, усложняют анализ.

От катионов 3-5-й групп Ca^{2+} , Sr^{2+} и Ba^{2+} отличаются хорошей растворимостью сульфидов в воде.

Ионы Ca^{2+} широко распространены в природе, имеют большое агробиологическое значение. Почва обладает обменной поглотительной способностью, под которой понимают свойство обменивать катионы, содержащиеся в твердой фазе, на эквивалентное количество ионов раствора. На поверхности почвенных мелкодисперсных частиц преобладает обменный Ca^{2+} , от количества которого в большой степени зависят структура, водно-воздушный режим и другие свойства почвы. В отличие от плодородных, кислые (например, дерново-подзолистые)

почвы содержат много обменного H^+ , а солонцы и солонцеватые почвы - обменного Na^+ . Улучшение этих почв достигается внесением соединений кальция. Например, в сильно кислые почвы вносят известняк $CaCO_3$, нейтрализующий почвенные кислоты, а в солонцеватые — гипс $CaSO_4 \cdot 2H_2O$. Присутствие в почве небольших количеств этих солей безвредно для растений.

Ион Ca^{2+} легко обнаруживается в водной вытяжке из почвы, существуют методы количественного определения Ca^{2+} в почвах.

Многие соединения кальция используют как минеральные удобрения; он входит в состав фосфоритной муки $Ca_3(PO_4)_2$, апатитового концентрата $Ca_3(PO_4)_2 \cdot CaF_2$, суперфосфата $Ca(H_2PO_4)_2 + CaSO_4$, преципитата $CaHPO_4 \cdot H_2O$, цианамиды кальция $CaCN_2$ и кальциевой селитры $Ca(NO_3)_2$. Арсенит и арсенат кальция используют как сельскохозяйственные яды.

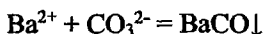
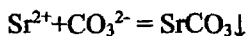
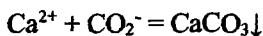
Соединения Ca^{2+} присутствуют в клетках всех животных; 100 мл кровяной сыворотки содержат 9,2-11,3 мг Ca^{2+} . Фосфат и карбонат его входят в состав костей. Растворимый гидрокарбонат кальция $Ca(HCO_3)_2$ находится в природных водах и сообщает им временную жесткость.

Ионы Ba^{2+} весьма ядовиты. Хлорид и карбонат бария используют в сельском хозяйстве как яды.

Ион Ca^{2+} чаще всего обнаруживают, анализируя почвы, удобрения и природные воды, а Ba^{2+} - при распознавании ядохимикатов.

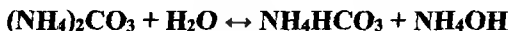
2. Действие группового реагента

Групповой реагент $(NH_4)_2CO_3$ образует с ионами Ca^{2+} , Sr^{2+} и Ba^{2+} карбонаты, практически не растворимые в воде:

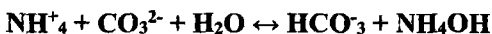


Эти осадки получились бы и при действии на раствор других карбонатов (Na_2CO_3 , K_2CO_3). Однако пользоваться ими для отделения 2-й группы недопустимо, так как при этом мы ввели бы ионы

Na^+ или K^+ , не зная, присутствовали ли они в исходном растворе. Применение же карбоната аммония $(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$ не повлечет за собой этой ошибки, так как ион NH_4^+ можно предварительно открыть дробным методом. Групповой реагент $(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$ гидролизует



или



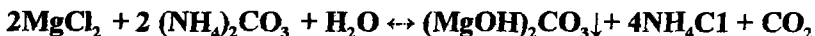
Это препятствует полному осаждению катионов 2-й группы, так как кислые соли $\text{Ca}(\text{HCO}_3)_2$, $\text{Sr}(\text{HCO}_3)_2$ и $\text{Ba}(\text{HCO}_3)_2$ растворимы в воде. Для подавления гидролиза карбоната аммония к раствору прибавляют NH_4OH . При этом равновесие реакции гидролиза смещается влево и ион HCO_3^- превращается в ион-осадитель CO_3^{2-} .

Помимо этого, карбонат аммония частично разлагается с образованием карбамината аммония, также не осаждающего катионов 2-й группы:



Однако при нагревании раствора до $50\text{--}70^\circ\text{C}$ это равновесие тоже смещается влево. Кроме того, нагревание способствует превращению аморфного осадка карбонатов в кристаллический, легче отделяемый центрифугированием.

При действии карбоната аммония, помимо катионов 2-й группы, частично осаждается ион Mg^{2+} в виде основной соли:



Во избежание этого к раствору добавляют хлорид аммония, в котором основной карбонат магния $(\text{MgOH})_2\text{CO}_3$ растворяется. Прибавление хлорида аммония предотвращает также выпадение осадка гидроксида магния $\text{Mg}(\text{OH})_2$, растворимой в избытке солей аммония. Однако большой избыток хлорида аммония недопустим: эта гидролитическая кислая соль может повышать растворимость карбонатов 2-й группы.

Итак, катионы 2-й группы осаждают карбонатом аммония $(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$ в присутствии NH_4OH и NH_4Cl при нагревании раствора до $50\text{--}70^\circ\text{C}$.

К 2-3 каплям растворов хлоридов кальция, стронция и бария прибавьте по одной капле NH_4OH и NH_4Cl , подействуйте карбонатом аммония, рассмотрите осадки и напишите уравнения реакций. Испытайте растворимость осадков CaCO_3 , SrCO_3 и BaCO_3 в соляной, азотной и уксусной кислотах.

К 1—2 каплям раствора CaCl_2 прибавьте равный объем реактива $(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$ и подействуйте большим избытком NH_4Cl , выделяющего при гидролизе соляную кислоту. Убедитесь, что осадок карбоната кальция растворяется в избытке этой соли

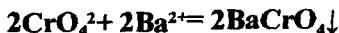
3. Реакции катиона бария Ba^{2+}

Для изучения реакций Ba^{2+} берут растворы хлорида или нитрата бария BaCl_2 или $\text{Ba}(\text{NO}_3)_2$.

1. Дихромат калия $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ выделяет из растворов солей Ba^{2+} желтый осадок хромата бария BaCrO_4 , но не дихромата BaCr_2O_7 . В растворах ионы $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$: находятся в равновесии с ионами $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$



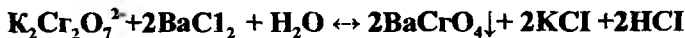
При этом концентрация CrO_4^{2-} оказывается достаточной, чтобы при введении Ba^{2+} произведение растворимости хромата бария было превышено раньше, чем будет достигнуто $\text{IP}_{\text{BaCr}_2\text{O}_7}$. Поэтому в осадок выпадает менее растворимая соль:



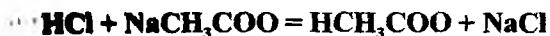
Суммарное уравнение имеет вид



или в молекулярной форме



Однако осаждение Ba^{2+} при этом не может быть полным: образующаяся одновременно соляная кислота растворяет хромат бария и реакция идет в обратном направлении. Для полного осаждения Ba^{2+} к раствору, помимо дихромата калия, прибавляют ацетат натрия. Благодаря этому сильная кислота заменяется слабой, в которой хромат бария нерастворим



Практически берут некоторый избыток ацетата натрия, чтобы с уксусной кислотой он образовал ацетатную буферную смесь, поддерживающую $\text{pH} \approx 5$, при котором происходит полное осаждение хромата бария. Эта реакция служит как для открытия, так и для отделения Ba^{2+} от Ca^{2+} и Sr^{2+} , не дающих осадков с дихроматом калия.

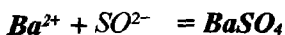
К 2 - 3 каплям раствора соли Ba^{2+} прилейте 1 - 2 капли раствора ацетата натрия и 2 - 3 капли реактива $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$. Испытайте растворимость осадка в соляной и уксусной кислотах.

Минимальная концентрация для этой реакции 1:12 500. Однако с помощью Н- катионитов чувствительность реакции может быть увеличена в 8-10 раз (в динамических условиях). При этом реакцию выполняют микрокристаллоскопически; кристаллы BaCrO_4 под микроскопом имеют вид мелких светло-желтых квадратов и прямоугольников (рис. 26).

Катион Ba^{2+} можно обнаружить и действием хромата калия, но последний осаждает также Sr^{2+} в виде желтого хромата стронция SrCrO_4 . Поскольку, однако, SrCrO_4 растворим в уксусной кислоте, ион Sr^{2+} не мешает открытию Ba^{2+} в уксуснокислой среде или в присутствии ацетатной буферной смеси.

Растворимость хромата стронция в уксусной кислоте объясняется тем, что водородные ионы уксусной кислоты переводят анионы CrO_4^{2-} в HCrO_4^- . При этом концентрация ионов CrO_4^{2-} в растворе настолько понижается, что ионное произведение $[\text{Sr}^{2+}][\text{CrO}_4^{2-}]$ не достигает величины $\text{IP}_{\text{SrCrO}_4}$ и осадок не выпадает.

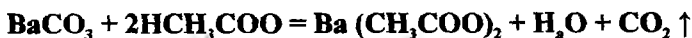
2. Серная кислота (или растворимые сульфаты) образуют с катионом Ba^{2+} белый мелкокристаллический осадок



К 2-3 каплям раствора соли Ba^{2+} прибавьте столько же серной кислоты или раствора, сульфата натрия Na_2SO_4 . Убедитесь, что сульфат бария не растворим в кислотах. Присутствие осадка BaSO_4 в исследуемом растворе усложняет анализ. Не растворимый в кислотах осадок приходится сначала отделить от раствора, а затем перевести в растворимое состояние. Для этого нагревают его с насыщенным раствором карбоната натрия - *мокрый способ*:

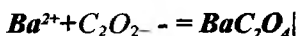


Из-за обратимости этой реакции жидкость многократно сливают с осадка и заменяют свежей порцией раствора соды. Полученный карбонат бария растворяют в уксусной кислоте:



Перевести сульфат бария в карбонат можно и *сухим* способом, т. е. путем сплавления его в тигле с избытком карбонатов (K_2CO_3 и Na_2CO_3).

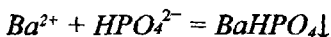
3. Оксалат аммония $(\text{NH}_4)_2\text{C}_2\text{O}_4$ выделяет из растворов солей Ba^{2+} белый осадок BaC_2O_4 :



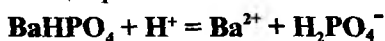
Полученный осадок оксалата бария BaC_2O_4 разделите на три части и убедитесь, что он растворяется в соляной, азотной, а при нагревании и в уксусной кислоте.

Чувствительность реакции невелика, минимальная концентрация 1 : 2000. С помощью катионитов можно повысить чувствительность этой реакции в 12-15 раз. Подействуйте оксалатом аммония на раствор соли Ba^{2+} с концентрацией ниже чем 1 : 2000. Убедитесь, что при этом не наблюдается положительного эффекта реакции. Затем 2 мл такого раствора поместите в фарфоровый тигель, прибавьте 10-20 набухших зерен Н-катионита КУ-1 или КУ-2 (в виде капли суспензии) и перемешивайте стеклянной палочкой в течение 5 мин. Жидкость декантируйте. Несколько зерен катионита, поглотивших ионы Ba^{2+} , поместите в каплю раствора оксалата аммония на предметном стекле. Через 2-3 мин наблюдайте под микроскопом бесцветные кристаллы оксалата бария, образовавшиеся на поверхности зерен катионита и между ними в растворе.

4. Гидрофосфат натрия Na_2HPO_4 дает с ионом Ba^{2+} белый осадок



растворимый в соляной, азотной и уксусной кислотах. Гидрофосфат бария растворяется в уксусной кислоте вследствие образования малодиссоциированных ионов H_2PO_4 по уравнению



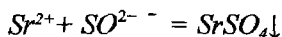
С ионами Sr^{2+} и Ca^{2+} гидрофосфат натрия также образует белые осадки гидрофосфата стронция $SrHPO_4$ и гидрофосфата кальция $CaHPO_4$, которые растворяются в тех же кислотах.

5. Проба на окрашивание пламени. Летучие соли бария окрашивают бесцветное пламя горелки в желто-зеленый цвет.

4. Реакции катиона стронция Sr^{2+}

Для выполнения реакций пользуются растворами хлорида или нитрата стронция.

1. Серная кислота (или растворимые сульфаты) дают с ионом Sr^{2+} белый осадок сульфата стронция:

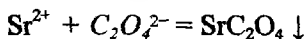


Осадок практически не растворим в кислотах и переводится в раствор, как и сульфат бария, при нагревании с карбонатом натрия.

2. Реакция с гипсовой водой. В насыщенном растворе гипса $CaSO_4 \cdot 2H_2O$ концентрация ионов SO_4 достаточна, чтобы произведение растворимости $SrSO_4$ ($2,8 \cdot 10^{-7}$) было превышено. Однако при действии гипсовой водцион Sr^{2+} дает не обильный осадок, а только небольшую белую муть сульфата стронция, появляющуюся несразу из-за образования пересыщенного раствора. Появление ее ускоряют нагреванием.

Научитесь безошибочно выполнять эту реакцию. В ходе анализа она служит для открытия Sr^{2+} , но только после отделения Ba^{2+} . Последний с гипсовой водой дает муть сульфата бария, появляющуюся сразу, так как меньше IP_{BaSO_4} ($1,1 \cdot 10^{-10}$)

3. Оксалат аммония $(NH_4)_2C_2O_4$ образует с ионом Sr^{2+} белый осадок:



Получите оксалат стронция, сравните его с осадками BaC_2O_4 и CaC_2O_4 .

4. Микрорекристаллоскопическая реакция. Поместите на предметное стекло каплю раствора соли Sr^{2+} , выпарьте, прибавьте каплю 2%-ного раствора нитрата меди $Cu(NO_3)_2$ и снова выпарьте досуха. Дайте

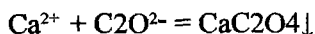
остыть, прибавьте 2 капли 0,05 н. HCH_3COO и внесите 2-3 кристалла нитрита калия KNO_2 . Наблюдайте под микроскопом мелкие сине-зеленые кубические кристаллы тройного нитрита $\text{K}_2\text{Sr}[\text{Cu}(\text{NO}_2)_6]$

5. Проба на окрашивание пламени. Бесцветное пламя горелки окрашивается летучими солями стронция в карминово-красный цвет.

5. Реакции катиона кальция Ca^{2+}

Для изучения реакций Ca^{2+} используют растворы хлорида или нитрата кальция.

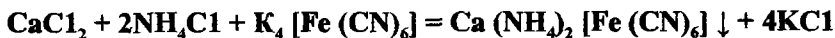
1. Оксалат аммония $(\text{NH}_4)_2\text{C}_2\text{O}_4$ осаждает из растворов солей Ca^{2+} белый мелкокристаллический оксалат кальция:



К 1-2 каплям раствора соли Ca^{2+} прибавьте столько же оксалата аммония. Осадок растворим в минеральных кислотах, но не растворяется в уксусной. Нагревание способствует быстрому осаждению оксалата кальция.

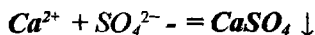
Этой реакцией открывают Ca^{2+} , но только после удаления Ba^{2+} и Sr^{2+} , которые также дают осадки с $(\text{NH}_4)_2\text{C}_2\text{O}_4$.

2. Гексацианоферрат (II) калия $\text{K}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6]$ из растворов солей Ca^{2+} в присутствии аммонийной буферной смеси выделяет белый кристаллический осадок:



К 1-2 каплям раствора соли Ca^{2+} прибавьте по капле растворов NH_4OH и NH_4Cl (буферная смесь, поддерживающая $\text{pH} \approx 9$), нагрейте и осадите Ca^{2+} действием 3-4 капель насыщенного раствора $\text{K}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6]$. Осадок не растворим в уксусной кислоте. Ион Sr^{2+} не дает осадка с $\text{K}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6]$, но Ba^{2+} образует осадок и, следовательно, мешает обнаружению Ca^{2+} .

3. Реакция с растворимыми сульфатами. Ион SO_4^{2-} осаждает Ca^{2+} только из достаточно концентрированных растворов его солей



Осадок растворяется в сульфате аммония $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ с образованием комплексной соли $(\text{NH}_4)_2[\text{Ca}(\text{SO}_4)_2]$.

Растворы солей Ca^{2+} , в отличие от Ba^{2+} и Sr^{2+} , не образуют мути с гипсовой водой.

4. Микрорентгенофлуоресцентная реакция. К капле раствора соли Ca^{2+} на предметном стекле прибавьте каплю 2н. H_2SO_4 и упарьте до появления каймы по краю капли. Рассмотрите игольчатые кристаллы гипса $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, собранные в пучки. Открываемый минимум 0,04 мкг Ca^{2+} . Кристаллы сульфатов бария и стронция имеют другую форму.

5. Реакция с мурексидом. Органический краситель мурексид $\text{C}_8\text{H}_6\text{N}_6\text{O}_6$ в щелочной среде образует с ионами Ca^{2+} растворимый комплекс красного цвета.

К 4-5 каплям раствора соли Ca^{2+} прибавьте 1-2 капли 2 н. раствора едкого натра и несколько крупинок сухого мурексида (точнее смеси его с хлоридом натрия в соотношении 1 : 100). Можно пользоваться и свежеприготовленным водным раствором мурексида, но он малоустойчив, быстро приходит в негодность.

С ионами Sr^{2+} и Ba^{2+} мурексид дает не красное, а фиолетовое окрашивание.

6. Проба на окрашивание пламени. Пламя горелки окрашивается летучими солями кальция в кирпично-красный цвет.

6. Ход анализа смеси катионов 2-й и 1-й групп

Отношение ионов Ba^{2+} , Sr^{2+} и Ca^{2+} к важнейшим реактивам. Их карбонаты, сульфаты, оксалаты и фосфаты мало растворимы в воде; из хроматов хорошо растворяется только хромат кальция CaCrO_4 . Особенности соединений катионов 2-й аналитической группы положены в основу довольно простого хода анализа их смеси, приведенного в табл. 15. Техника и условия выполнения каждой реакции описаны в соответствующих параграфах учебника.

1. Предварительные испытания. Исследование начинают с предварительных испытаний, проводимых в отдельных порциях раствора. Прежде всего необходимо открыть ион NH_4^+ , потому что, отделяя катионы 2-й группы мы сами введем его в раствор с карбонатом аммония $(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$. Обязательна также проба на присутствие катионов 2-й группы, так как от результата ее зависит дальнейший ход анализа.

а) Проба на присутствие иона NH_4^+ . Для выполнения её воспользуйтесь реакцией со щелочью при нагревании.

б) Проба на присутствие катионов 2-й группы. К 2-3 каплям исходного раствора прибавьте 2 н. NH_4OH до щелочной реакции, одну каплю раствора NH_4Cl и 2-3 капли реагента $(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$. Появление белого осадка указывает на присутствие катионов 2-й группы. Если их нет, то исследуйте раствор, как смесь катионов 1-й группы.

2. Отделение катионов 2-й группы от 1-й группы. Катионы Ca^{2+} и Ba^{2+} мешают обнаружению ионов 1-й группы, так как дают осадки с Na_2HPO_4 , $\text{NaHC}_4\text{H}_4\text{O}_6$ и другими реактивами, применяемыми для открытия K^+ , Na^+ и Mg^{2+} . Поэтому их необходимо отделить от катионов 1-й группы.

Ко всему анализируемому раствору прибавьте сначала 2 н. NH_4OH до появления слабого запаха аммиака, а затем 2-3 капли 2н. раствора NH_4Cl , нагрейте на бане и прилейте 8-10 капель группового реагента $(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$. Перемешайте, отцентрифугуйте осадок и для проверки полноты осаждения прибавьте еще одну каплю группового реагента. Если при этом в растворе появится муть, то прилейте еще 4-5 капель раствора $(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$ и повторите пробу на полноту осаждения.

Осадив карбонаты катионов 2-й группы, нагрейте жидкость с осадком на бане, отцентрифугуйте, перенесите раствор в другую пробирку и промойте осадок один раз горячей водой.

3. Растворение осадка карбонатов. К осадку карбонатов BaCO_3 и CaCO_3 прибавьте 8-10 капель 2 н. HCH_3COO и нагрейте на бане.

Раствор при этом получается прозрачным. Но если реактивы содержали примеси SO_4^{2-} , то образовавшиеся сульфаты BaSO_4 и CaSO_4 не растворятся в уксусной кислоте и дадут муть. Отцентрифугуйте и отбросьте ее.

4. Открытие и отделение катиона Ba^{2+} . Поскольку Ba^{2+} мешает обнаружению Ca^{2+} реакцией с оксалатом аммония $(\text{NH}_4)_2\text{C}_2\text{O}_4$, необходимо узнать, присутствует ли он в растворе.

К одной капле уксуснокислого центрифугата прибавьте каплю раствора ацетата натрия NaCH_3COO , понижающего диссоциацию уксусной кислоты и растворимость получаемого осадка. Затем подействуете каплей реактива $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$. В присутствии Ba^{2+} выпадает желтый осадок хромата бария BaCrO_4 .

Если Ba^{2+} был обнаружен, нужно удалить его перед открытием Ca^{2+} . Для этого ко всему центрифугату прибавьте 2-3 капли раствора

NaCH_3COO и приливайте раствор дихромата калия до оранжево-желтого окрашивания жидкости, т.е. до избытка $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$, обеспечивающего полное осаждение Ba^{2+} . Нагрейте содержимое пробирки на бане, отцентрифугируйте и отбросьте осадок хромата бария BaCrO_4 .

5. Открытие катиона Ca^{2+} . Прибавьте к центрифугату 4-5 капель раствора $(\text{NH}_4)_2\text{C}_2\text{O}_4$ и нагрейте на водяной бане. В присутствии Ca^{2+} выпадает осадок оксалата кальция CaC_2O_4 . Белая окраска его, маскируемая избытком дихромата калия, становится явственной после промывания водой.

Для проверки растворите осадок в минимальном объеме 2 н. HCl и сделайте микрокристаллоскопическую реакцию на Ca^{2+} с серной кислотой или реакцию с мурексидом.

6. Ход анализа в присутствии катиона Sr^{2+} . Если исследуемый раствор может содержать Sr^{2+} , анализ производите следующим образом.

Из центрифугата, полученного после отделения Ba^{2+} по п. 4, осадите катионы Sr^{2+} и Ca^{2+} . Для этого прибавьте к нему сухого карбоната натрия Na_2CO_3 до силь-нощелочной реакции, нагрейте на бане, отцентрифугируйте осадок SrCO_3 и CaCO_3 . Центрифугат отбросьте, а осадок промойте водой.

Растворите осадок в 4-6 каплях 2 н. HCH_3COO , при необходимости отцентрифугируйте и отбросьте осадок сульфатов. К 1-2 каплям центрифугата добавьте 2-3 капли гипсовой воды и нагрейте на бане. В присутствии Sr^{2+} через некоторое время (но не сразу) появится белая муть сульфата стронция SrSO_4 .

Если Sr^{2+} был обнаружен, то для отделения его прибавьте ко всему центрифугату 8-10 капель сульфата аммония и нагревайте на бане 10-15 мин. Поскольку сульфат кальция CaSO_4 растворим в избытке сульфата аммония, ион Ca^{2+} останется при этом в растворе, а SrSO_4 будет полностью осажден.

Отцентрифугируйте осадок и исследуйте центрифугат. С осадком можно сделать проверочную реакцию на Sr^{2+} . Однако его необходимо дважды промыть раствором $(\text{NH}_4)_2\text{S}_2\text{O}_8$ для удаления следов CaSO_4 , затем перевести сульфат в карбонат путем нагревания с раствором соды и обработать карбонат 1-2 каплями 2 н. HCl . С полученным раствором выполняют пробу на окрашивание пламени или микрокристаллоскопическую реакцию.

Глава VII

ТРЕТЬЯ АНАЛИТИЧЕСКАЯ ГРУППА КАТИОНОВ

§ 1. Общая характеристика катионов 3-й группы. Разделение ее на подгруппы

Из катионов 3-й группы обычно изучают Al^{3+} , Cr^{3+} , Fe^{3+} , Fe^{2+} , Mn^{2+} , Zn^{2+} , Ni^{2+} и Co^{2+} , т. е. ионы, относительно устойчивые и широко распространенные при обычных условиях. Их сульфиды, в противоположность сульфидам катионов 1-й и 2-й групп, практически не растворимы в воде (Al_2S_3 и Cr_2S_3 , гидролизуясь, переходят в нерастворимые гидроокиси). Однако они растворяются в разбавленных кислотах, чем и отличаются от сульфидов катионов 4-й и 5-й групп.

Групповым реагентом является сульфид аммония $(NH_4)_2S$, осаждающий Fe^{3+} , Fe^{2+} , Mn^{2+} , Zn^{2+} , Ni^{2+} и Co^{2+} в виде сульфидов, а Al^{3+} и Cr^{3+} - в виде гидроксидов. Сероводород не пригоден для этой цели: он образует в растворе настолько мало ионов S^{2-} , что произведения растворимости сульфидов 3-й группы (за исключением сульфида цинка ZnS) не достигаются. Использовать в качестве группового реагента сульфид натрия Na_2S или сульфид калия K_2S также нельзя; при этом мы ввели бы в раствор ионы Na^+ или K^+ .

Критерием для разделения катионов 3-й группы на подгруппы является отношение их к действию NH_4OH в присутствии хлорида аммония, подавляющего диссоциацию основания. При этих условиях превышенными оказываются только произведения растворимости гидроксидов алюминия, хрома и железа $Al(OH)_3$, $Cr(OH)_3$ и $Fe(OH)_3$, которые и выпадают в осадок. Другие катионы 3-й группы остаются в растворе. Поэтому 3-ю группу подразделяют следующим образом:

1-я подгруппа — Al^{3+} , Cr^{3+} , Fe^{3+} , осаждаемые NH_4OH в присутствии солей аммония;

2-я подгруппа — Fe^{2+} , Mn^{2+} , Zn^{2+} , Co^{2+} , Ni^{2+} , которые не осаждаются таким способом.

Соли катионов 3-й группы, образованные сильными кислотами, имеют в растворах кислую реакцию. Соли Al^{3+} и Cr^{3+} , образованные слабыми кислотами, гидролизуются практически полностью. Кроме сульфидов, у катионов этой группы не растворимы в воде фосфаты и карбонаты.

Все катионы 3-й группы имеют агробиологическое значение.

Кислые подзолистые почвы с рН ниже 5-5,5 содержат значительные количества Al^{3+} в подвижном состоянии. Многие культуры плохо развиваются на таких почвах из-за повышенной кислотности и отчасти из-за ядовитости алюминия. При гидролизе солей, образованных Al^{3+} и сильными кислотами, повышается концентрация ионов H^+ в почвенном растворе.

Соли алюминия применяют для очистки природных вод. Если прибавить к воде сульфат алюминия $Al_2(SO_4)_3$ и немного гашеной извести $Ca(OH)_2$, то получается гидроокись алюминия $Al(OH)_3$, которая, коагулируя, увлекает с собой на дно отстойника взвешенные частицы примесей.

Органические соединения железа содержатся в тканях всех растений и животных. Входя в состав гемоглобина крови, оно участвует в связывании молекулярного кислорода и в доставке его клеткам. Недостаток железа в почве вызывает у растений так называемый хлороз, т. е. отсутствие зеленой окраски из-за пониженного содержания хлорофилла. Избыток железа в почве также вреден для растений.

Марганец, цинк, никель, кобальт и хром-микроэлементы, так как необходимы растениям (и животным) в ничтожно малых количествах. При недостатке марганца в почве у злаков и других культур возникают различные заболевания, снижается урожайность и может наступить гибель. Все эти нежелательные явления устраняют внесением в почву марганцевых микроудобрений.

При недостатке цинка в организме растений ухудшается образование хлорофилла, витаминов, ростовых веществ (ауксинов). Эти болезни излечиваются при подкормке растений солями цинка.

В ветеринарии цинксодержащие мази применяют как накожные средства.

Недостаток кобальта в почвах отрицательно сказывается на росте зерновых культур, сахарной свеклы, клевера, льна. Пониженное содержание его в кормах ухудшает состояние крупного рогатого скота и овец. Добавление солей кобальта в рационы увеличивает количество гемоглобина в крови и витаминов в тканях животных. Значение никеля и хрома для растений и животных менее изучено.

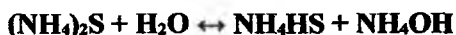
Таким образом, обнаружение и количественное определение катионов 3-й группы связано главным образом с анализом почв, микроудобрений, растительного и животного материала.

2. Действие группового реагента

Как уже говорилось, сульфид аммония $(\text{NH}_4)_2\text{S}$ осаждает Fe^{3+} , Fe^{2+} , Mn^{2+} , Zn^{2+} , Co^{2+} и Ni^{2+} в виде сульфидов, а Al^{3+} и Cr^{3+} - в виде гидроксидов. Осаждение их групповым реагентом требует соблюдения определенных условий.

Сульфиды и гидроксиды катионов 3-й группы растворимы в сильных кислотах. Поэтому свободные кислоты в испытуемом растворе должны быть предварительно нейтрализованы аммиаком.

Степень гидролиза сульфида аммония очень велика (99,9%):

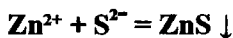
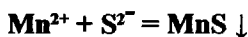
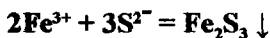


поэтому добавление к раствору NH_4OH преследует также цель - подавить гидролиз группового реагента и обеспечить достаточно полное осаждение ионов.

Кроме того, сульфиды некоторых катионов 3-й аналитической группы легко переходят в коллоидное состояние. Для предупреждения этого нежелательного явления осаждение ведут в присутствии электролита-коагулятора NH_4Cl из горячего раствора. Хлорид аммония прибавляют еще и для того, чтобы после введения NH_4OH из раствора не выпал осадок гидроксида магния. Иначе говоря, осаждение катионов 3-й группы сульфидом аммония $(\text{NH}_4)_2\text{S}$ производят в присутствии аммонийной буферной смеси ($\text{pH} \approx 9$). Катионы 1-й и 2-й групп остаются при этом в растворе.

Для осаждения пригодны только свежеприготовленные реактивы, так как $(\text{NH}_4)_2\text{S}$ и NH_4OH , поглощая двуокись углерода CO_2 из воздуха, частично превращаются в карбонат аммония $(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$. Присутствие же его в реактивах, как и присутствие сульфата аммония, совершенно недопустимо. Ведь при этом вместе с 3-й группой будут осаждаться и катионы 2-й группы.

К 2 каплям растворов солей Fe^{3+} , Fe^{2+} , Mn^{2+} , Ni^{2+} и Co^{2+} в отдельных пробирках прибавьте по 2 капли раствора сульфида аммония, наблюдайте выпадение осадков. Например:

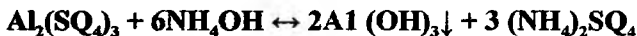
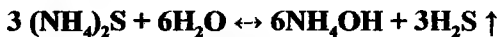


Обратите внимание на то, что осадки Fe_2S_3 , FeS , CoS и NiS - черного, MnS - телесного, а ZnS - белого цвета. Полученные сульфиды (кроме CoS и NiS) растворяются в разбавленных сильных кислотах с выделением сероводорода. При растворении сульфида железа (III) Fe_2S_3 ион Fe^{3+} частично восстанавливается до Fe^{2+} и выпадает свободная сера:



Подействуйте сульфидом аммония на растворы солей Al^{3+} и Cr^{3+} . Запомните, что осадок $\text{Al}(\text{OH})_3$ - белого, а $\text{Cr}(\text{OH})_3$ - серо-фиолетового цвета.

Хотя в растворе $(\text{NH}_4)_2\text{S}$ одновременно присутствуют и ионы S^{2-} и ионы OH^- , произведения растворимости гидроксидов достигаются раньше, чем соответствующих сульфидов, и в осадок выпадают гидроксиды $\text{Al}(\text{OH})_3$ или $\text{Cr}(\text{OH})_3$. Образование гидроксида алюминия можно изобразить схемой

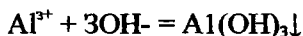


Убедитесь, что осадки гидроксидов алюминия и хрома, так же как сульфиды катионов 3-й группы, растворяются в разбавленных сильных кислотах.

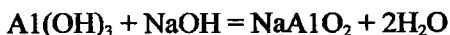
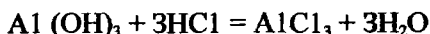
3. Реакции катиона алюминия Al^{3+}

Растворы солей Al^{3+} бесцветны.

1. Щелочи $NaOH$ или KOH выделяют из растворов солей Al^{3+} белый аморфный осадок гидроокиси



К 4-5 каплям раствора соли Al^{3+} прибавьте каплю 2н. раствора $NaOH$. Разделите осадок на две части и убедитесь в амфотерности гидроокиси алюминия. Для этого к одной части осадка прибавьте соляной кислоты, а к другой - едкого натра:

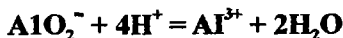


В обоих случаях осадок растворяется. Аллюминат натрия легко гидролизуется: $NaAlO_2 + 2H_2O \leftrightarrow Al(OH)_3 + NaOH$ если же в пробирку добавить насыщенного раствора хлорида аммония, то последний взаимодействует с едким натром:



Равновесие гидролиза при этом смещается вправо и снова выпадает осадок $Al(OH)_3$. Этому способствует также нагревание раствора.

2. Аммиак NH_4OH , подобно щелочам, осаждает Al^{3+} в виде гидроокиси $Al(OH)_3$, не растворимой в солях аммония вследствие малой величины произведения растворимости. Действуя смесью NH_4OH и NH_4Cl , открывают Al^{3+} в присутствии солей Zn^{2+} , гидроокись которого при этом в осадок не выпадает. Если в растворе находится ион AlO_2^- , то перед прибавлением NH_4OH его переводят в катион Al^{3+} , действуя кислотой



Реакция служит для открытия Al^{3+} в ходе анализа смесей.

Ионы Cr^{3+} и Fe^{3+} также осаждаются NH_4OH в присутствии солей аммония, образуя гидроксиды $Cr(OH)_3$ и $Fe(OH)_3$. Поэтому вместе с Al^{3+} их относят к 1-й подгруппе 3й аналитической группы катионов.

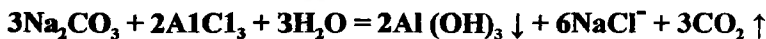
3. Реакции получения лаков с органическими красителями. Гидроокись алюминия $Al(OH)_3$ образует с ализарином S, имеющим формулу $C_{14}H_5O_2(OH)_2SO_3Na$, лак кирпично-красного цвета, а с алюминоном $(NH_4)_2C_{19}H_{11}O_3(COO)_3$ красный лак. Эти реакции высоко чувствительны, но не специфичны. Чаще используют капельную реакцию с али заринном. На фильтровальную бумагу нанесите каплю раствора соли Al^{3+} и 1-2 мин подержите над отверстием склянки с концентрированным аммиаком. Получившееся водянистое пятно гидроокиси алюминия смочите каплей спиртового раствора ализарина и снова обработайте аммиаком. Красноватая окраска алюминиевого лака, т. е. ализарата алюминия $[Al(OH)_3C_{14}H_5O_2(OH)_2SO_3Na]^0$, становится более отчетливой после подсушивания бумаги. Последнее необходимо также для удаления избытка аммиака, который сам дает с ализарином фиолетовое окрашивание. Открытие Al^{3+} в присутствии Fe^{3+} и других ионов, образующих лаки с ализарином, возможно лишь после осаждения их гексацианоферратом (II) калия.

4. Реакция образования тенаровой сини. На фильтровальную бумагу нанесите каплю раствора соли Al^{3+} , затем каплю разбавленного раствора нитрата или хлорида кобальта. Подсушите бумагу и внесите конец ее в пламя горелки. На границе обугленной части появляется синяя окраска алюмината кобальта (тенаровой сини):



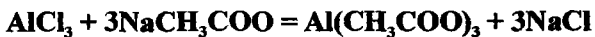
Синяя окраска усиливается после прокаливания золы. При выполнении реакции следует избегать избытка соли Co^{2+} , так как при этом получается окись кобальта черного цвета.

5. Реакции с солями слабых кислот. Растворы карбоната натрия Na_2CO_3 и сульфита натрия Na_2SO_3 , подобно $(NH_4)_2S$, содержат вследствие гидролиза ионы OH^- в концентрации, достаточной для осаждения Al^{3+} :



Катион Cl^- также осаждается этими солями в виде гидроокиси.

6. Ацетат натрия $NaCH_3COO$ выделяет из раствора солей Al^{3+} белый хлопьевидный осадок основной соли:



Гидролиз ацетата алюминия $\text{Al}(\text{CH}_3\text{COO})_3$ усиливается при разбавлении и кипячении раствора. Из растворов солей Fe^{3+} ацетат натрия выделяет бурый осадок $\text{Fe}(\text{OH})_2\text{CH}_3\text{COO}$.

Другие катионы 3-й группы не образуют осадков с ацетатом натрия.

7. *Гидрофосфат натрия* Na_2HPO_4 дает с ионом Al^{3+} белый осадок фосфата алюминия AlPO_4

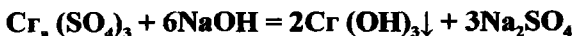


Осадок не растворим в уксусной кислоте, но растворяется в сильных кислотах. Так же ведет себя бледно-желтый осадок фосфата железа FePO_4 , образуемый катионом Fe^{3+} . Кроме того, гидрофосфат натрия выделяет из растворов зеленые осадки CrPO_4 и $\text{Ni}_3(\text{PO}_4)_2$, фиолетовый осадок $\text{Co}_3(\text{PO}_4)_2$, белые осадки $\text{Fe}_3(\text{PO}_4)_2$, $\text{Mn}_3(\text{PO}_4)_2$ и $\text{Zn}_3(\text{PO}_4)_2$. Все они растворимы в сильных кислотах и в уксусной кислоте.

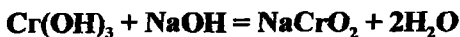
4. Реакции катиона хрома Cr^{3+}

Растворы солей Cr^{3+} зеленого или фиолетового цвета, анион CrO_4^{2-} имеет желтую а $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$ - оранжевую окраску.

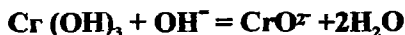
1. **Щелочи NaOH или KOH** дают с катионами Cr^{3+} серо-фиолетовый (или серозеленый) осадок гидроксида хрома $\text{Cr}(\text{OH})_3$:



который растворяется не только в кислотах, но и в избытке щелочи:

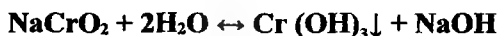


или

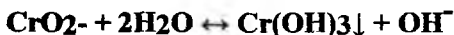


К 3-4 каплям раствора соли Cr^{3+} прибавьте 1-2 капли 2 н. раствора едкого натра, убедитесь, что гидроксид хрома, как и гидроксид

алюминия, обладает амфотерными свойствами. Обратите внимание на ярко-зеленую окраску раствора хромита NaCrO_2 (или KCrO_2). При кипячении раствора хромиты гидролизуются и снова дают осадок гидроксида $\text{Cr}(\text{OH})_3$:



или



Реакция окисления хрома (III) в хром (VI). Многие окислители (H_2O_2 , Na_2O_2 , Cl_2 , KMnO_4 и т. п.) переводят хром (III) в хром (VI). При этом в щелочной среде образуются анионы CrO_4^{2-} , а в кислой $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$. В систематическом ходе анализа предусмотрено окисление Cr^{3+} действием перекиси водорода H_2O_2 в щелочной среде:



К 2-3 каплям раствора соли Cr^{3+} прибавьте столько капель 2 н раствора едкого натра, чтобы образовавшийся сначала осадок $\text{Cr}(\text{OH})_3$ растворился. Затем прилейте 2-3 капли 3%-ной перекиси водорода, нагревайте до перехода зеленой окраски CrO_2^- в желтую CrO_4^{2-} . Раствор подкислите уксусной кислотой и, действуя хлоридом бария, убедитесь в присутствии иона CrO_4^{2-} .

3. Реакция образования надхромовой кислоты H_2CrO_6^* . 4-5 капель раствора хромата калия K_2CrO_4 подкислите серной или азотной кислотой (при этом ион CrO «перейдет» в Cr_2O_7), прибавьте 5-7 капель этилового эфира (или амилового спирта), одну каплю 3%-ной перекиси водорода и взболтайте. Реакция протекает по уравнению



Надхромовая кислота H_2CrO_6 окрашивает эфирный (или спиртовой) слой в синий цвет.

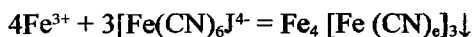
4. Капельная реакция Н.А.Тананаева служит для обнаружения иона CrO_4^{2-} , полученного действием окислителя (например, перекиси натрия Na_2O_2) на катион Cr^{3+} . Нанесите на фильтровальную бумагу 1-2 капли раствора Na_2O_2 и каплю испытуемого раствора. Получающийся при этом хромат, обладая хорошей растворимостью, перемещается по капиллярам бумаги к периферии пятна. Если затем на наружный край пятна поместить каплю уксуснокислого раствора

бензидина, то в присутствии CrO_4^{2-} появляется кольцо бензидиновой сини (продукта окисления бензидина).

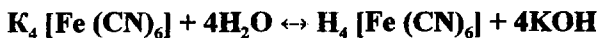
5. Реакции катиона железа (III) Fe^{3+}

Растворы солей Fe^{3+} имеют желтую или красно-бурую окраску.

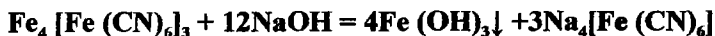
1. Гексацианоферрат (II) калия $\text{K}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6]$ дает с ионом Fe^{3+} тем-но-синий осадок берлинской лазури:



В разбавленной соляной кислоте осадок не растворяется. Реакцию проводят в кислом растворе, чтобы подавить гидролиз реактива, протекающий по уравнению



Кроме того, щелочи разлагают берлинскую лазурь

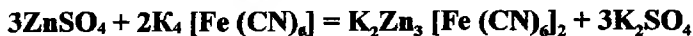


При действии большим избытком $\text{K}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6]$ получается растворимая форма берлинской лазури:



К 1-2 каплям раствора соли Fe^{3+} прибавьте столько же соляной кислоты и 2-3 капли раствора $\text{K}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6]$.

Ион Zn^{2+} образует с $\text{K}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6]$ белый осадок двойной соли, также растворимый в щелочах:



2. Роданиды NH_4SCN или KSCN образуют с Fe^{3+} роданидный комплекс $[\text{Fe}(\text{SCN})]^{2+}$, окрашивающий раствор в кроваво-красный цвет:



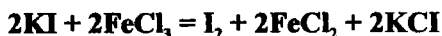
При избытке реактива равновесие этой обратимой реакции смещается вправо и окраска раствора усиливается.

Наряду с этим, как показал А. К. Бабко, образуется целый ряд окрашенных в тот же цвет комплексных ионов:

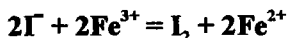


Реакцию выполняют либо в пробирке, либо капельным методом на фильтровальной бумаге. Выполнению этой чувствительной реакции мешают щавелевая, винная, фосфорная кислоты, а также фториды, образующие с Fe^{3+} более прочные комплексные соединения.

3. Восстановление Fe^{3+} до Fe^{2+} . Катион Fe^{3+} , приобретая электрон, ведет себя в некоторых реакциях как окислитель. Однако он является сравнительно слабым окислителем и взаимодействует лишь с наиболее активными восстановителями (H_2S , KI и др.). Например,

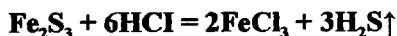


или



4-5 капель раствора йодида калия подкислите 2-3 каплями соляной (или серной) кислоты, прибавьте 3-4 капли раствора соли Fe^{3+} и взболтайте. Побурение раствора указывает на выделение свободного йода. После добавления бензола и встряхивания слой органического растворителя окрашивается йодом в фиолетовый цвет.

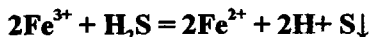
В ходе анализа осадок сульфида железа (III) Fe_2S_3 обрабатывают разбавленной соляной кислотой:



выделяющийся при этом сероводород частично восстанавливает Fe^{3+} до Fe^{2+}

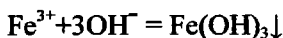


или



и в растворе появляется муть свободной серы.

4. Щелочи NaOH или KOH осаждают Fe^{3+} в виде красно-бурой аморфной гидроокиси



Гидроокись железа (III) $\text{Fe}(\text{OH})_3$ в отличие от $\text{Al}(\text{OH})_3$, $\text{Cr}(\text{OH})_3$ и $\text{Zn}(\text{OH})_2$ не растворяется в избытке щелочи. Не растворима она и в солях аммония. Гидроокиси всех двухзарядных катионов 3-й группы растворяются в солях аммония.

5. Ацетат натрия NaCH_3COO на холоду не выделяет осадка из растворов солей Fe^{3+} , но вызывает красно-бурое окрашивание, обусловленное образованием комплексного иона дигидроксогексаацетата железа (III) $[\text{Fe}_3(\text{CH}_3\text{COO})_6(\text{OH})_2]^+$.

При кипячении раствора комплексное соединение гидролизуеться с выделением бурого осадка основной соли - диоксиацетата железа (III):



Длительное кипячение позволяет практически полностью выделить Fe^{3+} из раствора. Из растворов солей Al^{3+} ацетат натрия выделяет белый осадок $\text{Al}(\text{OH})_2\text{CH}_3\text{COO}$.

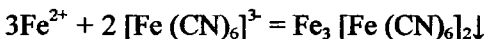
Реакция служит в ходе анализа для отделения Fe^{3+} и Al^{3+} от остальных катионов 3-й группы по ацетатному методу.

6. Карбонаты щелочных металлов и аммония Na_2CO_3 , K_2CO_3 или $(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$ образуют с ионом Fe^{3+} бурый осадок основных солей, переходящих при кипячении в гидроокись железа $\text{Fe}(\text{OH})_3$. С ионом Fe^{2+} карбонаты дают белый осадок FeCO_3 , окисляющийся на воздухе до $\text{Fe}(\text{OH})_3$, с ионом Mn^{2+} - белый осадок MnCO_3 , с ионом Zn^{2+} - белый осадок переменного состава, с ионом Co^{2+} - красноватый осадок основных солей и с ионом Ni^{2+} - зеленый осадок NiCO_3 . Все эти осадки растворяются в кислотах.

6. Реакции катиона железа (II) Fe^{2+}

Растворы солей Fe^{2+} окрашены в бледно-зеленый цвет.

1. Гексацианоферрат (III) калия $\text{K}_3[\text{Fe}(\text{CN})_6]$ дает с ионом Fe^{2+} темно-синий осадок турбулевой сини

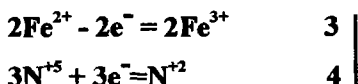
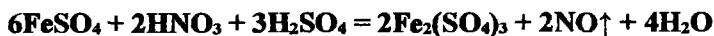


Осадок не растворим в соляной кислоте, но разлагается едкими щелочами с образованием гидроокиси железа (II). Поэтому реакцию ведут в нейтральной или слабокислой среде.

К 2-3 каплям раствора соли Fe^{2+} прилейте 1-2 капли раствора $\text{K}_3[\text{Fe}(\text{CN})_6]$.

Реакция чувствительна и чаще других используется для открытия Fe^{2+} .

1. Окисление Fe^{2+} до Fe^{3+} . Катион Fe^{2+} может окисляться до Fe^{3+} такими окислителями, как HNO_3 , H_2O_2 , KMnO_4 и т. п. Например:



К 4-5 каплям раствора сульфата железа (II) прибавьте 3-4 капли 2 н. H_2SO_4 для создания кислой среды, добавьте 3 капли концентрированной азотной кислоты и нагревайте до исчезновения бурой окраски получающегося нестойкого комплекса $[\text{Fe}(\text{NO})]\text{SO}_4^-$: С одной каплей раствора сделайте пробу на полноту окисления Fe^{2+} до Fe^{3+} . Реакция на Fe^{2+} с $\text{K}_3[\text{Fe}(\text{CN})_6]$ должна быть отрицательной. При необходимости добавьте еще одну каплю азотной кислоты и продолжайте нагревание. Затем дайте раствору остыть и сделайте пробу на присутствие ионов Fe^{3+} с $\text{K}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6]$ или с роданидом аммония NH_4SCN .

По одному из методов анализа осадок сульфидов (и гидроксидов) катионов 3-й группы растворяют в концентрированной азотной кислоте; одновременно с растворением осадка ион Fe^{2+} окисляется до иона Fe^{3+} :

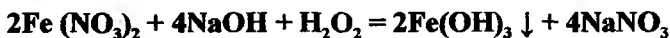


Или



Окисление необходимо, так как ионы Fe^{3+} полнее осаждаются из растворов едкими щелочами, чем Fe^{2+} .

Кроме того, Fe^{2+} окисляют до Fe^{5+} перекисью водорода в щелочной среде:



или



К 4-5 каплям раствора соли Fe^{2+} прибавьте 2-3 капли 2 н. раствора едкого натра, 3-4 капли 3%-ной перекиси водорода и нагревайте на бане 2-3 мин. Наблюдайте выпадение красно-бурого осадка гидроксида железа (III) $\text{Fe}(\text{OH})_3$.

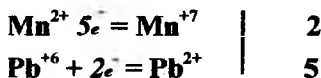
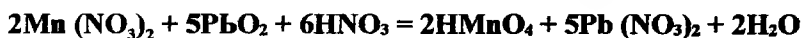
3. Щелочи NaOH или KOH и аммиак NH₄OH осаждают Fe²⁺ в виде гидроокиси железа (II) Fe(OH)₂, которая при обычных условиях имеет не белый, а грязно-зеленоватый цвет. Гидроокись железа (II) растворима в кислотах, но не растворяется в щелочах. Кислород воздуха в присутствии воды окисляет ее до Fe(OH)₃. Аммиак осаждает Fe²⁺ не полностью, в присутствии же солей аммония, подавляющих диссоциацию NH₄OH, осадок вовсе не образуется, так как ПР_{Fe(OH)₃} не достигается.

7. Реакции катиона марганца Mn²⁺

Растворы солей Mn²⁺ имеют бледно-розовый цвет.

1. Окисление Mn²⁺ до MnO₄⁻. Малиново-фиолетовая окраска иона MnO₄⁻ получающегося при окислении Mn²⁺, используется в ходе анализа для открытия марганца.

а) Окисление Mn²⁺ двуокисью свинца производят в присутствии азотной кислоты и при нагревании:



Выполнению реакции мешает избыток соли Mn²⁺, восстанавливающего иона MnO₄⁻ до гидроокиси марганца (IV) бурого цвета



поэтому в растворе не должно быть также других восстановителей, например, ионов Cl⁻, которые переводят MnO₄⁻ в Mn²⁺, и характерная окраска исчезает:

Возьмите в пробирку крупинку двуокиси свинца PbO₂, прибавьте 4-5 капель

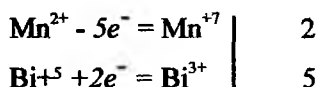


азотной кислоты (пл. 1,2 г/см³), нагрейте, отцентрифугируйте и, не отделяя осадка, обратите внимание на окраску центрифугата. Он должен быть бесцветным (малиново-фиолетовая окраска указывает на загрязненность марганцем самих реактивов, которые следует заменить) К бесцветной окислительной смеси прибавьте одну каплю раствора сульфата или нитрата (но не хлорида) марганца, переме-

шайте и снова нагрейте на бане убедитесь, что появившаяся окраска иона MnO_4^- исчезает при добавлении еще 3-4 капель соли Mn^{2+} . Открываемый минимум реакции - 5 мкг марганца в 1 мл раствора.

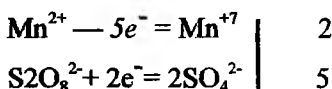
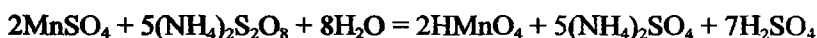
Если в испытуемом растворе присутствуют ионы Cl^- , то их предварительно осаждают несколькими каплями раствора нитрата серебра, центрифугируют и отбрасывают осадок хлорида серебра.

б) Окисление Mn^{2+} висмутатом натрия $NaBiO_3$ удобно тем, что протекает без нагревания:



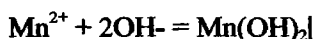
Ионы Cl^- и другие восстановители должны отсутствовать в испытуемом растворе. К 1-2 каплям раствора соли Mn^{2+} прибавьте 2-3 капли азотной кислоты (пл. 1,2 г/см³) и немного порошка $NaBiO_3$, перемешайте, отцентрифугируйте, рассмотрите окраску центрифугата.

в) Для окисления Mn^{2+} в MnO_4^- пользуются также персульфатом аммония $(NH_4)_2S_2O_8$:



Эту реакцию ведут в присутствии катализатора - азотнокислого серебра, без которого ион Mn^{2+} окисляется не до MnO_4^- , а до бурого осадка $MnO(OH)_2$. Ионы Cl^- и другие восстановители мешают выполнению реакции.

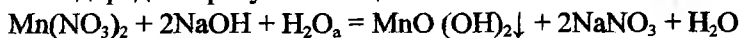
2. Реакция со щелочами NaOH и KOH и аммиаком NH_4OH . Щелочи NaOH и KOH образуют с ионом Mn^{2+} белый осадок гидроокиси марганца (II)



Последняя растворима в кислотах, но не растворяется в избытке щелочи. Кислородом воздуха она постепенно окисляется до бурой гидроокиси марганца (IV)



Осадок $\text{MnO}(\text{OH})_2$ получается также при окислении Mn^{2+} перекисью водорода в присутствии щелочи:

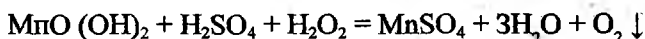


К 2-3 каплям раствора соли Mn^{2+} прибавьте несколько капель раствора едкого натра до появления белого осадка $\text{Mn}(\text{OH})_2$. Обратите внимание на то, что осадок постепенно буреет из-за окисления $\text{Mn}(\text{OH})_2$ до $\text{MnO}(\text{OH})_2$.

Затем прибавьте к осадку 2-3 капли 3%-ной H_2O_2 . Осадок тотчас становится буро-черным вследствие быстрого окисления Mn^{2+} до $\text{MnO}(\text{OH})_2$.

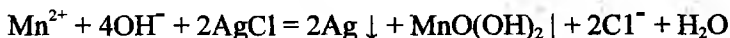
Гидроокись марганца (IV) растворяется в соляной кислоте при нагревании $\text{MnO}(\text{OH})_2 + 4\text{HCl} = \text{MnCl}_2 + 3\text{H}_2\text{O} + \text{Cl}_2 \downarrow$

или при действии серной кислоты в присутствии перекиси водорода:



В обоих случаях марганец (IV) восстанавливается до иона Mn^{2+} . Аммиак NH_4OH тоже осаждает Mn^{2+} в виде $\text{Mn}(\text{OH})_2$, но в присутствии солей аммония этого не происходит.

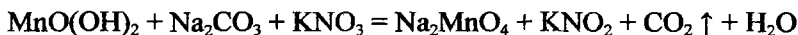
1. Капельная реакция с AgCl . Н.А.Тананаев и И.В.Тананаев предложили обнаруживать Mn^{2+} по восстановлению хлорида серебра



На фильтровальную бумагу нанесите каплю разбавленной соляной кислоты и поместите в центр влажного пятна капилляр с аммиачным раствором нитрата серебра. Образующийся при этом осадок AgCl тщательно промойте, держа в центре пятна капилляр с водой, пока диаметр пятна не увеличится в 2-3 раза. Промытый осадок смочите каплей испытуемого раствора и подействуйте маленькой каплей 25%-ного раствора NaOH . В присутствии Mn^{2+} пятно на бумаге чернеет вследствие выделения свободного серебра.

4. Реакция получения перла. Ушком нагретой платиновой проволочки захватите немного растертой смеси Na_2CO_3 и KNO_3 , подержите в окислительном пламени горелки до вспучивания. Прикоснитесь вспученной массой к испытуемому веществу и сплавьте в окис-

лительном пламени. Изумрудно-зеленая окраска остывшего перла указывает на присутствие манганата Na_2MnO_4 .

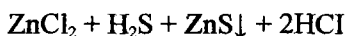


Выполнению реакции мешают кобальт, никель и медь, дающие черные перлы.

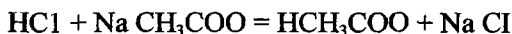
§ 8. Реакции катиона цинка Zn^{2+}

Растворы солей Zn^{2+} бесцветны.

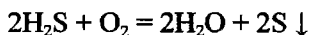
1. Сероводород H_2S осаждает ионы Zn^{2+} в виде белого сульфида:



Однако осаждение не может быть полным, так как сульфид цинка частично растворяется в соляной кислоте. Для полного осаждения к раствору прибавляют ацетат натрия и, таким образом, заменяют сильную кислоту слабой, в которой ZnS нерастворим:



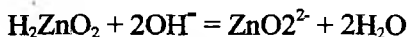
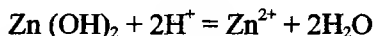
Иногда после пропускания сероводорода в растворе появляется беловатая муть серы:



Сера в отличие от сульфида цинка нерастворима в соляной кислоте.

К 4-5 каплям раствора соли Zn^{2+} добавьте 2-3 капли раствора ацетата натрия и медленно пропускайте пузырьки сероводорода (под т я г о й!). Проверьте, растворяется ли осадок в соляной кислоте. Реакцию используют в ходе анализа для открытия иона Zn^{2+} .

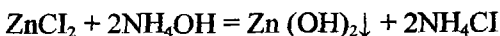
2. Реакция со щелочами NaOH или KOH и аммиаком NH_4OH . Щелочи NaOH (или KOH) дают с ионами Zn^{2+} белый аморфный осадок $\text{Zn}(\text{OH})_2$, обладающий амфотерностью:



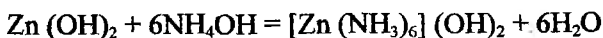
К 4-5 каплям раствора соли Zn^{2+} прибавьте сначала 1-2 капли раствора едкого натра, а затем избыток его - до растворения осадка.

Если на раствор цинката (Na_2ZnO_2 или K_2ZnO_2) подействовать хлоридом аммония, осадок $\text{Zn}(\text{OH})_2$ не образуется.

Аммиак NH_4OH тоже осаждает ионы Zn^{2+} в виде гидроокиси



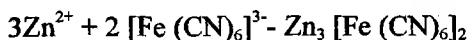
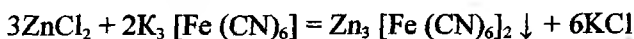
однако при этом гидроокись цинка растворяется в избытке аммиака (а также в солях аммония) с образованием комплексных ионов



К 5-6 каплям раствора соли цинка осторожно прибавляйте раствор аммиака. Наблюдайте образование осадка гидроокиси цинка и последующее растворение его в избытке аммиака.

В присутствии солей аммония NH_4OH вовсе не осаждает ионов Zn^{2+}

3. Гексацианоферрат (III) калия $\text{K}_3[\text{Fe}(\text{CN})_6]$ дает с ионом Zn^{2+} коричнево-желтый осадок $\text{Zn}_3[\text{Fe}(\text{CN})_6]_2$:



К 4-5 каплям раствора соли цинка прибавьте 2-3 капли реактива. Убедитесь, что осадок растворяется в соляной кислоте и в аммиаке NH_4OH .

4. Микрорископическая реакция. Поместите на предметное стекло каплю раствора соли Zn^{2+} подкисленного уксусной кислотой, и прибавьте

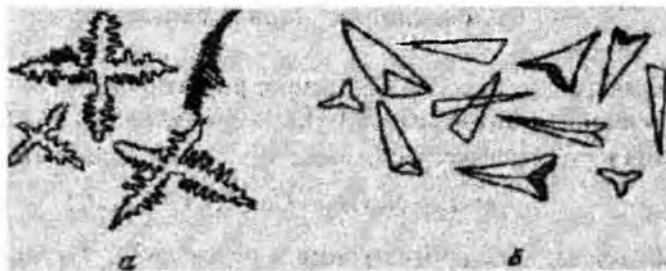


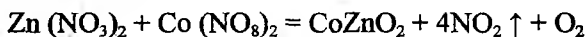
Рис 3 Кристаллы $\text{Zn}[\text{Hg}(\text{SCN})_4]$:

а - выпадающие из уксуснокислых растворов; б- образующиеся в присутствии не- органических кислот каплю тетрароданомеркура- та (II) аммония $(\text{NH}_4)_2[\text{Hg}(\text{SCN})_4]$. Форма получающихся кристаллов $\text{Zn}[\text{Hg}(\text{SCN})_4]$ показана на рис. 3.

Реакция не очень чувствительна, минимальная концентрация 1:10 000. Применяя катиониты, удается повысить чувствительность реакции в статических условиях до минимальной концентрации 1:160 000, а в динамических условиях-до 1:1 000 000.

Возьмите раствор соли цинка с концентрацией меньше чем 1 : 10000. Убедитесь, что при действии на него реактива $(\text{NH}_4)_2[\text{Hg}(\text{SCN})_4]$ положительного эффекта реакции не наблюдается. Затем пропустите 2-3 мл раствора соли Zn^{2+} через трубку с оттянутым капилляром, в который предварительно внесите 30-40 зерен Н-катионита КУ-1 или КУ- 2 (в виде одной капли суспензии). Выньте ватный там пончик, закрывающий капилляр снизу, извлеките катионит и 5—10 зерен его поместите в каплю 6%-ной уксусной кислоты на предметном стекле. Прибавьте каплю тетрароданомеркура (II) аммония, дайте постоять 2—3 мин и наблюдайте кристаллы $\text{Zn}[\text{Hg}(\text{SCN})_4]$ под микроскопом.

5. Реакция получения ринмановой зелени. При нагревании солей Zn^{2+} с нитратом кобальта $\text{Co}(\text{NO}_3)_2$ получается цинкат кобальта CoZnO_2 или ринмановая зелень

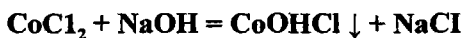


Полоску фильтровальной бумаги смочите сначала раствором соли Zn^{2+} , а затем - разбавленным раствором нитрата кобальта. Бумагу высушите, сожгите, обратите внимание на зеленый цвет золы.

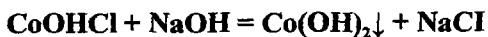
§ 9. Реакции катиона кобальта Co^{2+}

Водные растворы солей Co^{2+} имеют розовую окраску.

1. Реакция со щелочами и NH_4OH . Из растворов солей кобальта Co^{2+} едкий натр (или едкое кали) выделяет синий осадок основной соли:



Избыток щелочи при нагревании переводит CoOHCl в гидроксид кобальта (II) розового цвета:

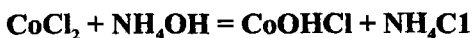


К 4-5 каплям раствора соли Co^{2+} прибавьте 1 каплю раствора едкого натра. Переведите синий осадок CoOHCl в розовый Co(OH)_2 действием избытка щелочи.

Кислород воздуха постепенно окисляет его до темно-бурой гидроокиси кобальта



Аммиак NH_4OH тоже осаждает ион Co^{2+} в виде CoOHCl , но при добавлении избытка NH_4OH (или соли аммония) осадок растворяется с образованием комплексного соединения желтого цвета:



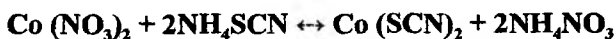
К 4-5 каплям раствора соли Co^{2+} прибавьте сначала одну каплю аммиака, а затем избыток его (до растворения осадка).

В присутствии солей аммония NH_4OH не осаждает ионов Co^{2+} .

2. Реакция М.А.Ильинского. α -Нитрозо- β -нафтол $\text{C}_{10}\text{H}_6(\text{NO})\text{OH}$ дает с ионом Co^{2+} пурпурно-красный осадок $\text{Co}[\text{C}_{10}\text{H}_6(\text{NO})\text{O}]_3$ окисляя Co^{2+} до Co^{3+} .

К 2-3 каплям раствора соли Co^{2+} в пробирке добавьте 1-2 капли уксусной кислоты, 5 капель свежеприготовленного раствора α -нитрозо- β -нафтола и нагрейте на бане. При необходимости потрите палочкой о стенки пробирки.

1. Роданид аммония NH_4SCN образует с ионом Co^{2+} комплексный ион $[\text{Co}(\text{SCN})_4]^{2-}$ синего цвета:

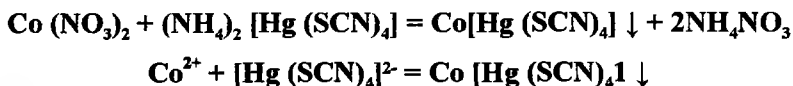


Чувствительность реакции повышается в присутствии амилового спирта (или смеси его с этиловым эфиром); ион $[\text{Co}(\text{SCN})_4]^{2-}$ окрашивает спиртовой слой в интенсивно синий цвет.

К 2-3 каплям раствора соли Co^{2+} прилейте 8-10 капель насыщенного раствора роданида аммония (или немного твердой соли) и добавьте 5-6 капель амилового спирта. Выполнению реакции мешает

ион Fe^{3+} , дающий с роданидами кроваво-красный $[\text{Fe}(\text{SCN})\text{I}]^{2+}$. Поэтому ионы Fe^{3+} предварительно связывают в более прочные комплексы действием NaF , винной кислоты $\text{H}_2\text{C}_4\text{H}_4\text{O}_6$ или ортофосфорной кислоты H_3PO_4 .

4. Микрокристаллоскопическая реакция. Тетрароданомеркурат (II) аммония $(\text{NH}_4)_2[\text{Hg}(\text{SCN})_4]$ образует с ионами Co^{2+} ярко-синие кристаллы



Каплю нейтрального (или слабокислого) раствора соли Co^{2+} поместите на предметное стекло, выпарьте досуха, дайте остыть, обработайте каплей реактива и рассмотрите кристаллы под микроскопом. Если возможно присутствие иона Fe^{3+} , то в каплю раствора сначала вводят крупинку фторида натрия NaF , а затем действуют реактивом $(\text{NH}_4)_2[\text{Hg}(\text{SCN})_4]$.

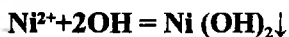
Реакция не очень чувствительна, минимальная концентрация 1 : 5000. Но с помощью Н-катионита (в динамических условиях) удастся открыть ион Co^{2+} даже в растворе с концентрацией 1 : 200 000. Техника концентрирования ионов Co^{2+} при этом такая же, как и при открытии иона Zn^{2+} действием роданомеркурата аммония.

5. Реакция получения перла. Бура $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$, а также фосфорная соль $\text{NH}_4\text{NaHPO}_4 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ дают с солями кобальта (II) перлы ярко-синего цвета.

10. Реакции катиона никеля Ni^{2+}

Водные растворы солей Ni^{2+} имеют зеленую окраску.

1. Реакция со щелочами и NH_4OH . Едкий натр и едкое кали осаждают Ni^{2+} в виде зеленого осадка гидроокиси никеля (II):



которая растворяется в кислотах.

Аммиак NH_4OH выделяет из раствора сульфата никеля NiSO_4 зеленый осадок основной соли $(\text{NiOH})_2\text{SO}_4$. При избытке NH_4OH получается комплекс, окрашивающий раствор в интенсивно синий цвет:



Но в присутствии солей аммония ион Ni^{2+} не осаждается аммиаком.

2. Реакция Л.А. Чугаев. Диметилглиоксим $[CH_3CNOH]_2$ выделяет Ni^{2+} на растворов в виде кристаллического ало-красного осадка внутрикомплексной соли, не растворимой в минеральных кислотах.

К 2-3 каплям раствора соли Ni^{2+} прибавьте 3-5 капель NH_4OH и 2-3 капли 1%-ного спиртового раствора диметилглиоксима:



Это наиболее характерная и чувствительная реакция на ион Ni^{2+} .

Выполнению ее мешает ион Fe^{2+} дающий с реактивом Чугаева соединение красного цвета. Однако Fe^{2+} можно связать в малорастворимое соединение действием Na_2HPO_4 . В присутствии Fe^{2+} реакцию ведут капельным методом.

На фильтровальную бумагу нанесите каплю гидрофосфата натрия, затем каплю испытуемого раствора и снова каплю Na_2HPO_4 . При этом малорастворимые фосфаты, например $FePO_4$, остаются в центре пятна, а более растворимый фосфат никеля перемещается к его периферии. Полученное пятно обведите по краю капилляром с раствором диметилглиоксима и обработайте бумагу парами аммиака. Наблюдайте появление розового кольца или (при большом количестве Ni^{2+}) розовое окрашивание всего пятна.

3. Реакция получения перла. Соли Ni^{2+} в окислительном пламени окрашивают перлы буры (или $NH_4NaHPO_4 \cdot 4H_2O$) в бурый цвет.

11. Ход анализа смеси катионов 3, 2 и 1-й групп

Большое разнообразие реакций у катионов 3-й группы явилось причиной возникновения нескольких методов разделения их на подгруппы: метода с применением перекиси водорода, аммиачного, щелочного и ацетатного методов.

Прищелочном методе на смесь катионов действуют избытком едкого натра. В растворе остаются ZnO_2^{2-} , AlO_2^- и CrO_2^- , а остальные ионы 3-й группы образуют нерастворимые гидроксиды.

Ацетатный метод позволяет выделить из раствора основные соли $Fe(OH)_2CH_3COO$ и $Al(OH)_2CH_3COO$ при кипячении его с ацетатом

натрия NaCH_3COO . Таким образом, Fe^{3+} и Al^{3+} отделяют от остальных катионов.

В данном учебнике приводится ход анализа смеси катионов 3-й группы по наиболее распространенным методам: с применением перекиси водорода и по аммиачному методу.

Следует иметь в виду, что присутствие в растворе аниона PO_4^{3-} сильно осложняет ход анализа смеси катионов трех аналитических групп. Поскольку осаждение катионов 3-й группы действием сульфида аммония $(\text{NH}_4)_2\text{S}$ производят в щелочной среде, одновременно с ними осаждаются мало растворимые фосфаты катионов 2-й группы и магния. Таким образом, в присутствии PO_4^{3-} нельзя отделить катионы 3-й группы от 2-й и Mg^{2+} . Поэтому приходится сначала удалить ион PO_4^{3-} из раствора. В присутствии ацетатной буферной смеси, поддерживающей $\text{pH} \approx 5$, анион PO_4^{3-} полностью осаждается в виде фосфата железа FePO_4 . Анализ смеси катионов трех групп в присутствии PO_4^{3-} рассматривается ниже.

Метод с применением перекиси водорода

Основан на действии избытком щелочи в присутствии H_2O_2 . При этом катионы Al^{3+} и Zn^{2+} переходят в анионы AlO_2^- и ZnO_2^{2-} , а ион Cr^{3+} окисляется до CrO_4^{2-} , и все они остаются в растворе. Остальные катионы осаждаются в виде гидроксидов $\text{Fe}(\text{OH})_3$ и $\text{Mn}(\text{OH})_2$.

1. Предварительные испытания, а) Открытие иона NH_4^+ дробным методом необходимо потому, что при осаждении катионов 3-й группы мы сами введем этот ион в раствор с сульфидом аммония. Откройте ион NH_4^+ в отдельной порции раствора действием щелочи при нагревании (или с помощью реактива Несслера).

б) Открытие ионов Fe^{2+} и Fe^{3+} производят до отделения катионов 3-й группы и растворения осадка в азотной кислоте, так как после этого все железо будет окислено до Fe^{3+} .

В отдельных порциях раствора, подкисленного соляной кислотой, откройте Fe^{2+} действием $\text{K}_3[\text{Fe}(\text{CN})_6]$ и Fe^{3+} действием $\text{K}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6]$ или NH_4SCN . Если вместо синих осадков $\text{Fe}_3[\text{Fe}(\text{CN})_6]_2$ и $\text{Fe}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6]_3$ появится бледно-голубое окрашивание раствора, то это указывает лишь на присутствие примесей Fe^{2+} и Fe^{3+} в реактивах.

в) Открытие иона Zn^{2+} также полезно выполнить дробным методом: в ходе дальнейшего анализа большая часть Zn^{2+} теряется из-за соосаждения.

К 8-10 каплям испытуемого раствора прилейте столько NH_4OH , чтобы раствор оставался еще слабокислым, добавьте избыток порошкообразного карбоната кальция $CaCO_3$ и перемешайте (на холоду). Когда выделение CO_2 прекратится, Отцентрифугируйте и отбросьте осадок гидроокиси железа (III) $Fe(OH)_3$. Прибавьте к центрифугату равный объем воды и 10 капель формиатного буферного раствора или 1/4 объема 0,05 н. HCl . Нагрейте смесь и медленно пропускайте через нее пузырьки сероводорода в течение 2-3 мин. Появление белого осадка, растворяющегося в 2 н. HCl , указывает на присутствие Zn^{2+} .

2. Отделение катионов 3-й группы от катионов 2-й и 1-й групп. Катионы 3-й группы образуют осадки с реактивами на отдельные ионы 2-й и 1-й групп (Na_2HPO_4 , $(NH_4)_2CO_3$, $(NH_4)_2C_2O_4$ и т. д.), т. е. мешают их открытию. Поэтому катионы 3-й группы необходимо отделить от катионов первых двух групп.

К 20-25 каплям анализируемого раствора (в конической пробирке) прилейте 6-8 капель раствора хлорида аммония и добавляйте по одной капле 2н. NH_4OH до появления исчезающей при перемешивании мути или до слабощелочной реакции. Нагрейте раствор почти до кипения, прилейте при перемешивании 12-15 капель группового реагента $(NH_4)_2S$ и еще 3-5 мин подержите на водяной бане для лучшей коагуляции частиц осадка. Затем осадок Отцентрифугируйте и добавив еще каплю раствора сульфида аммония $(NH_4)_2S$ проверьте полноту осаждения. Если она не достигнута, прибавьте еще 5-6 капель группового реагента. Когда осаждение окажется полным, Отцентрифугируйте осадок и перенесите центрифугат в другую пробирку. Для удаления ионов Cl^- мешающих дальнейшему открытию Mn^{2+} осадок 3-4 раза промойте горячей водой, содержащей нитрат аммония, NH_4NO_3 в качестве электролита-коагулятора. Центрифугат содержащий катионы 2-1-й групп, избыток $(NH_4)_2S$ и других солей аммония.

3. Подготовка раствора к открытию ионов 2-й и 1-й групп. Избыток сульфида аммония $(NH_4)_2S$ окисляется кислородом возду-

ха до сульфата $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$, осаждающего катионы 2-й группы в виде малорастворимых сульфатом. Поэтому немедленно после отделения центрифугата нужно разрушить сульфид аммония действием кислоты. Перенесите центрифугат в тигель, подкислите уксусной кислотой; упарьте до половины объема, отцентрифугуйте выделившуюся серу, а центрифугат выпарьте досуха и прокалите для удаления большей части солей аммония (так как в них заметно растворимы карбонаты катионов 2-й группы). К прокаленному остатку прилейте 10-12 капель 2н. HCl и исследуйте как смесь катионов 2-1 й групп.

4. Растворение осадка сульфидов и гидроксидов катионов 3-й группы. По окраске осадка определите возможность присутствия отдельных катионов 3-й группы. Затем прилейте к нему 4-6 капель азотной кислоты (пл. 1,2 г/см³), 1-2 капли раствора нитрита калия KNO_2 (для ускорения реакции) и поставьте на водяную баню. При необходимости добавьте ещё 2-3 капли азотной кислоты для полного растворения осадка и окисления Fe^{2+} и Fe^{3+} . Отцентрифугуйте и отбросьте выделившуюся серу, разбавьте центрифугат 5-6 каплями воды и исследуйте его.

4. Открытие нова Mn^{2+} . К капле полученного азотнокислого раствора прибавьте одну каплю раствора нитрата серебра AgNO_3 . Появление мути хлорида серебра AgCl указывает на присутствие Cl^- , который мешает окислению Mn^{2+} до MnO_4^- быть удален. и должен

Для этого добавьте в пробирку ещё каплю раствора AgNO_3 отцентрифугуйте и отбросьте осадке. В центрифугате откройте Mn^{2+} реакцией с двуокисью свинца PbO_2 или висмутатом натрия NaBiO_3 , как описано наверху.

5. Отделение Al^{3+} и Zn^{2+} от Fe^{3+} и Mn^{2+} . К азотнокислому центрифугату, полученному по п. 4, прибавьте 25% -ного раствора NaOH -до щелочной реакции и еще 5-8 капель избытка. Поставьте пробирку на баню, прилейте при перемешивании 4-5 капель 3% -ной перекиси водорода и продолжайте нагревать 2-3 мин. Сначала при действии едкого натрия все катионы образуют гидроксиды, но затем амфотерные гидроксиды растворяются в избытке щелочи с образованием анионов AlO_2^- и ZnO_2^- , $\text{Mn}(\text{OH})_2$ окисляется перекисью водорода до $\text{MnO}(\text{OH})_2$.

Если в растворе присутствуют ионы Cr^{3+} , то сначала под действием щелочи они также осаждаются в виде гидроокиси $\text{Cr}(\text{OH})_3$. При добавлении избытка едкого натра амфотерная гидроокись хрома (III) растворяется с образованием хромит-иона CrO_2^- . Однако перекись водорода (при нагревании) окисляет хромит-ион до хромат-иона CrO_4^{2-} , сообщающего раствору желтую окраску.

Осадок, в котором могут находиться гидроокиси $\text{Fe}(\text{OH})^3$ и $\text{MnO}(\text{OH})_2$, отцентрифугуйте и отбросьте, так как Fe^{3+} и Mn^{2+} были открыты ранее.

6. Открытие Al^{3+} и Zn^{2+} . Подкислите центрифугат 13 н. HCH_3COO , чтобы перевести AlO_2^- и ZnO_2^{2-} в соответствующие катионы, разделите его на две порции и откройте в них Al^{3+} и Zn^{2+} .

а) Открытие Al^{3+} . К одной из порций уксуснокислого центрифугата прилейте 2-3 капли насыщенного раствора хлорида аммония, чтобы предупредить осаждение $\text{Zn}(\text{OH})_2$, растворимого в солях аммония. Затем добавьте NH_4OH до слабощелочной реакции ($\text{pH} \sim 9$) и нагревайте на бане 2-3 мин для удаления избытка NH_4OH , в котором $\text{Al}(\text{OH})_3$ растворяется. В присутствии Al^{3+} выпадает белый хлопьевидный осадок гидроокиси.

Полезно осадок отцентрифугировать, промыть, растворить в 2-3 каплях 2 н. HCH_3COO и сделать проверочную реакцию на Al^{3+} с алizarинном.

б) Открытие Zn^{2+} . Ион Zn^{2+} уже обнаруживался при предварительных испытаниях. Теперь целесообразно сделать проверочную реакцию. Нагрейте на бане другую часть уксуснокислого раствора и медленно пропускайте через нее пузырьки сероводорода. В присутствии Zn^{2+} выпадает белый осадок сульфида цинка ZnS , растворимый в соляной кислоте (отличие от осадка серы!). Растворив осадок в 2-3 каплях 2 н. HCl , можно сделать и микрокристаллоскопическую реакцию на Zn^{2+} с $(\text{NH}_4)_2[\text{Hg}(\text{SCN})_4]$.

8. Ход анализа в присутствии иона Cr^{3+} . Если анализируемая смесь содержит хром, то щелочной центрифугат, полученный по п 6, будет желтым из-за присутствия иона CrO . Проверить наличие его можно реакцией образования надхромовой кислоты H_2CrO_6 , капельной реакцией с бензидином или действием хлорида бария в отдельных порциях центрифугата.

а) К 2-3 каплям щелочного центрифугата прибавьте каплю фенолфталеи на, прилейте 2 н. H_2SO_4 до обесцвечивания малиновой окраски индикатора и еще 1-2 капли избытка серной кислоты. Откройте в растворе ион CrO_4^{2-} по образованию надхромовой кислоты H_2CrO_6 .

б) Каплю исследуемого раствора нанесите на фильтровальную бумагу. Когда влажное пятно перестанет увеличиваться, обведите края его капилляром с раствором бензидина. Появление бензидиновой сини подтверждает присутствие хрома.

в) К 2-3 каплям щелочного центрифугата прибавьте концентрированную уксусной кислоты (до кислой реакции) и откройте ион CrO_4^{2-} в виде хромата бария BaCrO_4 действием хлорида бария.

Если ион CrO_4^{2-} открыт, то ко всему щелочному центрифугату прилейте концентрированной уксусной кислоты до кислой реакции и осадите ион CrO_4^{2-} действием хлорида бария, проверьте полноту осаждения отцентрифугируйте и отбросьте осадок хромата бария.

9. Ход анализа в присутствии ионов Co^{2+} и Ni^{2+} . В этом случае осадок, получаемый может содержать кроме $\text{Fe}(\text{OH})_3$ и $\text{MnO}(\text{OH})_2$, также гидроксид никеля

$-\text{Ni}(\text{OH})_2$ и гидроксид кобальта $-\text{Co}(\text{OH})_3$, так как перекись водорода окисляет Co^{2+} до Co^{3+} . Этот осадок тщательно промойте водой, растворите в нескольких каплях 2н. H_2SO_4 и используйте раствор для обнаружения Co^{2+} и Ni^{2+} .

а) Открытие катиона Co^{2+} . К отдельной порции сернокислого раствора прибавьте 2-3 капли раствора нитрита калия. Последний играет роль восстановителя и переводит Co^{3+} снова в Co^{2+} (а Mn^{4+} в Mn^{2+}). Для разложения избытка нитрита калия нагревайте раствор на водяной бане 2—3 мин.

Возьмите две капли полученного раствора, прилейте 8-10 капель насыщенного раствора роданида аммония (или немного твердого NH_4SCN) и 5-8 капель амилового спирта. Появляющееся после взбалтывания синее окрашивание спиртового слоя обусловлено образованием $(\text{NH}_4)_2[\text{Co}(\text{SCN})_4]$ и указывает на присутствие иона Co^{2+} .

Выполнению реакции мешает присутствие иона Fe^{3+} , дающего с роданидами кроваво-красный $[\text{Fe}(\text{SCN})]^{2+}$. В этом случае ион Fe^{3+} маскируют, т. е. связывают его в прочный комплекс- $[\text{FeF}_6]^{3-}$, прибавляя фторид натрия (или аммония) до обесцвечивания красной окраски.

При отсутствии Fe^{3+} ион Co^{2+} открывают реакцией М. А. Ильинского или микрокристаллоскопической реакцией Остаток раствора используют для обнаружения Ni^{2+} .

б) Открытие катиона Ni^{2+} Оставшийся сернокислый раствор нейтрализуйте концентрированным (13 н.) NH_4OH и прибавьте избыток его в 5-6 капель. Затем прилейте 4-5 капель 3%-ной перекиси водорода и нагревайте содержимое пробирки на водяной бане до прекращения выделения кислорода; затем перемешайте его и отцентрифугируйте.

Осадок гидроксидов $\text{Fe}(\text{OH})_3$ и $\text{MnO}(\text{OH})_2$ отбросьте, так как ионы Fe^{3+} и Mn^{2+} были обнаружены раньше. В центрифугате могут присутствовать комплексные ионы $[\text{Ni}(\text{NH}_3)_6]^{2+}$ и $[\text{Co}(\text{NH}_3)_6]^{2+}$.

К 2—3 каплям центрифугата на капельной пластинке прибавьте 3—4 капли реактива Л. А. Чугаева. В присутствии иона Ni^{2+} появляется ало-красный осадок.

Аммиачный метод

Аммиачный метод разделения, основанный на действии NH_4OH в присутствии солей аммония, позволяет осаждать Fe^{3+} , Al^{3+} и Cr^{3+} в виде гидроксидов, тогда как ионы Mn^{2+} и $[\text{Zn}(\text{NH}_3)_6]^{2+}$ остаются в растворе.

1. Предварительные испытания. Выполняют так же, как и по методу с применением H_2O_2 .

2. Отделение катионов 3-й группы от 2-й и 1-й групп. Выполняют так же, как и по методу с применением перекиси водорода.

3. Подготовка раствора к открытию катионов 2-й и 1-й групп. Производится так же, как и по методу с применением перекиси водорода.

4. Растворение осадка сульфидов и гидроксидов катионов 3-й группы.

Выполняется так же, как и по методу с применением перекиси водорода.

5. Открытие иона Mn^{2+} . Производят так же, как и по методу с применением перекиси водорода.

6. Отделение ионов Al^{3+} и Fe^{3+} от Mn^{2+} и Zn^{2+} . К азотнокислomu раствору, полученному по п. 4, прилейте 8-10 капель насыщенного раствора хлорида аммония, нагрейте на бане и прибавляйте концен-

трированный (13 н.) NH_4OH сначала до щелочной реакции, а затем еще 5 капель. При этом гидроксиды алюминия и железа $\text{Al}(\text{OH})_3$ и $\text{Fe}(\text{OH})_3$ (в присутствии Cr^{3+} - и $\text{Cr}(\text{OH})_3$) выпадают в осадок, а ионы Mn^{2+} и $[\text{Zn}(\text{NH}_3)_6]^{2+}$ остаются в растворе. Отцентрифугируйте осадок и один раз промойте водой, добавив к ней немного NH_4Cl .

7. Отделение Fe^{3+} от Al^{3+} . К осадку, полученному прилейте 5-6 капель 6 н. раствора NaOH , медленно при нагревании и перемешивании добавьте 5-6 капель 3%-ной H_2O_2 . Осадок $\text{Fe}(\text{OH})_3$ отцентрифугируйте и отбросьте. Центрифугат, могущий содержать ион AlO_2^- .

8. Открытие иона Al^{3+} . К 3-5 каплям щелочного раствора, полученного прибавьте 2 и. H_2SO_4 (до $\text{pH} \leq 4$) для перевода AlO_2^- в катион Al^{3+} . Затем прилейте NH_4OH до слабощелочной реакции ($\text{pH} \approx 9$) и нагрейте на бане. В присутствии Al^{3+} выпадает осадок $\text{Al}(\text{OH})_3$. Полезно отцентрифугировать его, промыть, растворить в уксусной кислоте и сделать проверочную реакцию на Al^{3+} с ализарином.

9. Проверочная реакция на ион Zn^{2+} . К аммиачному раствору, полученному прибавьте соляной кислоты до слабокислой реакции, взболтайте на холоду с порошком карбоната кальция и сделайте проверочную реакцию на Zn^{2+} , как описано в метода с применением перекиси водорода. Можно воспользоваться также реакцией с $(\text{NH}_4)_2[\text{Hg}(\text{SCN})_4]$.

10. Ход анализа в присутствии иона Cr^{3+} . Если смесь может содержать хром, то откройте его в отдельной порции раствора. Пробу выполняйте, как описано метода с применением перекиси водорода.

Обнаружению Al^{3+} ионы CrO_4^{2-} не мешают.

11. Ход анализа в присутствии ионов Co^{2+} и Ni^{2+} . Если смесь может содержать катионы кобальта и никеля, то поступайте следующим образом.

а) **Открытие иона Co^{2+} .** К 2 каплям азотнокислого раствора, полученного после растворения осадка сульфидов и гидроксидов катионов третьей группы прибавьте 8-10 капель насыщенного раствора роданида аммония или несколько кристаллов твердой соли. Высокая концентрация ионов SCN^- необходима, чтобы понизить диссоциацию сравнительно неустойчивого комплекса $[\text{Co}(\text{SCN})_4]^{2-}$.

Если при этом появится красная окраска, обусловленная образованием $[\text{Fe}(\text{SCN})]^{2+}$, то свяжите мешающий ион Fe^{3+} в комплекс

$[\text{FeF}_6]^{3-}$, прибавляя раствор фторида аммония NH_4F или фторида натрия NaF до исчезновения красной окраски.

Затем прилейте 5-7 капель амилового спирта и хорошо взболтайте. Окрашивание спиртового раствора в синий цвет указывает на образование $(\text{NH}_4)_2[\text{Co}(\text{SCN})_4]$, т. е. на присутствие кобальта.

Ион Co^{2+} можно обнаружить также в отдельной порции азотно-кислого раствора действием роданида аммония в присутствии ацетона.

При отсутствии иона Fe^{3+} катион Co^{2+} открывают реакцией Ильинского

б) Открытие иона Ni^{2+} К 2 каплям аммиачного раствора, полученного содержащего катионы второй подгруппы 3-й группы, а также избыток NH_4OH , прилейте 3-4 капли реактива Чугаева. Появление ало-красного осадка внутри- комплексной соли указывает на присутствие иона Ni^{2+} .



Глава VIII. КЛАССИФИКАЦИЯ АНИОНОВ. РЕАКЦИЯ И ХОД АНАЛИЗА СМЕСИ АНИОНОВ

*Особенности обнаружения
анионов в объектах.*

До сегодняшнего для общепринятой классификации анионов не существует. В настоящем учебнике принято разделение анионов на три аналитические группы по растворимости бариевых и серебряных солей.

Открытие большинства анионов основано на применении тех же реакций, какие использовались для обнаружения катионов. Так, если катион Ba^{2+} можно открывать с помощью сульфат иона (SO_4^{2-}), то в ходе анализа анионов, наоборот, ион SO_4^{2-} обнаруживают действием катиона Ba^{2+} . Анализ анионов в веществах имеет свои особенности. В отличие от катионов, анионы обычно не мешают обнаружению друг друга. Поэтому многие из них открывают дробным методом в отдельных порциях испытуемого раствора объекта. К систематическому ходу анализа прибегают лишь в наиболее сложных случаях, например, при наличии в растворе анионов-восстановителей или окислителей. Если в ходе анализа смеси катионов групповые реагенты служат для последовательного отделения групп, то при анализе смеси анионов они используются лишь для предварительного обнаружения той или иной группы. Это значительно облегчает работу, так как отсутствие в растворе хотя бы одной из групп позволяет не производить реакций на относящиеся к ней анионы.

ПЕРВАЯ АНАЛИТИЧЕСКАЯ ГРУППА АНИОНОВ

К первой аналитической группе анионов относят сульфат-ион SO_4^{2-} , карбонат-ион CO_3^{2-} , фосфат-ион PO_4^{3-} , силикат-ион

SiO_3^{2-} , борат-ионы BO_2^- или $\text{B}_4\text{O}_7^{2-}$ сульфит-ион SO_3^{2-} и тиосульфат-ион $\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$. С катионом Ba^{2+} они образуют соли, которые мало растворимые в воде, но легко растворяющиеся в разбавленных минеральных кислотах (за исключением сульфата бария BaSO_4). Поэтому групповой реагент хлорид бария BaCl_2 осаждает анионы 1-й группы только в нейтральной (или слабощелочной) среде.

Серебряные соли анионов первой группы растворяются в разбавленной азотной кислоте, а некоторые даже в воде например, (Ag_2SO_4) .

Обнаружение анионов первой группы имеет большое практическое значение, в народном хозяйстве соединения их широко применяют в сельском хозяйстве. Некоторые сульфаты, например K_2SO_4 , $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$, входят в состав минеральных удобрений, гипс $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ выносят в почвы для снижения засоленности их, а $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ и $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ используют как сельскохозяйственные яды. Количество ионов SO_4^{2-} приходится определять в водных вытяжках из почвы и в природных водах. Питьевая вода должна содержать сульфатов не более 60 мг в 1 литре.

Из карбонатов в почвах преобладают CaCO_3 и MgCO_3 , карбонаты же щелочных металлов присутствуют в незначительных количествах. От содержания CaCO_3 и MgCO_3 в почве зависит ее обменная поглотительная способность; CaCO_3 оказывает влияние также и на структуру почвы. Известняк CaCO_3 и доломит $\text{CaCO}_3 \cdot \text{MgCO}_3$ применяют для нейтрализации (известкования) сильно кислых почв.

Почвы содержат также фосфаты в связанном и отчасти в подвижном, т. е. доступном для растений, состоянии. Поскольку фосфор является элементом питания растений, недостаток его в почве возмещают с помощью фосфорных удобрений. Все они представляют собой соли фосфорной кислоты. Так, фосфорит и апатит содержат $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$, преципитат CaHPO_4 , суперфосфат $\text{Ca}(\text{H}_2\text{PO}_4)_2$. На основе H_3PO_4 синтезируют ряд органических ядохимикатов (препараты тиофос, октаметил, НИУИФ-1 и др.). У животных наибольшее количество фосфатов содержится в костях.

Бор является важнейшим микроэлементом. При недостатке его наблюдаемом обычно в подзолистых и болотных почвах, двудольные растения плохо растут, не образуют цветов или семян, легко

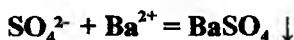
поражаются болезнями. Поэтому микроудобрения, содержащие бора широко применяют в сельскохозяйственной практике.

Соединения кремния накапливаются некоторыми растениями: злаками, осоками, хвощами. Особенно много кремния в старой древесине. Замечено, что при недостатке силикатов в почве задерживается рост кукурузы, ячменя, овса, свеклы и других культур.

Реакции сульфат-иона SO_4^{2-}

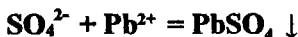
Большинство сульфатов хорошо растворяется в воде, но сульфат бария, кальция, стронция и свинца мало растворимы в ней. Ион SO_4^{2-} , бесцветен.

1. Хлорид бария $BaCl_2$ образует с ионом SO_4^{2-} белый кристаллический осадок сульфата:



К 4-5 каплям раствора сульфата натрия прибавьте 2-3 капли реактива, убедитесь, что осадок $BaSO_4$ не растворяется в кислот

2. Ацетат свинца $Pb(CH_3COO)_2$ и другие соли Pb^{2+} в виде осаждают ион SO_4^{2-} белого кристаллического сульфата свинца:



К 4-5 каплям раствора сульфата прибавьте столько же капли раствора ацетата свинца.

Осадок не растворим в разбавленных минеральных кислотах, и растворяется в едких щелочах:



3. Нитрат серебра $AgNO_3$ из концентрированных растворов сульфатов выделяет белый кристаллический осадок сульфата серебра Ag_2SO_4 , но из разбавленных растворов осадок не выпадает, так как растворимость Ag_2SO_4 довольно велика (0,8 г в 100 г воды при 20°С)

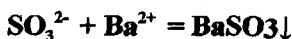
4. Реакция обесцвечивания родизоната бария. Нанесите на фильтровальную бумагу последовательно 1 каплю раствора хлорида бария и 1 каплю родизоната натрия (или родизоновой кислоты).

Обратите внимание на красный цвет образовавшегося родизоната бария. Красное пятно этого соединения смочите 1-2 каплями раствора, исследуемого на содержание сульфат-иона. В присутствии иона SO_4^{2-} красная окраска родизоната бария тотчас обесцвечивается вследствие образования белого сульфата бария. Реакция специфична для сульфат-иона.

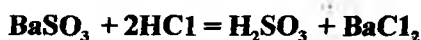
Реакции сульфит-иона SO_3^{2-}

Анион SO_3^{2-} бесцветен. Он неустойчив и в водных растворах постепенно окисляется до иона SO_4^{2-}

1. Хлорид бария BaCl_2 дает с ионом SO_3^{2-} белый кристаллический осадок сульфита бария:

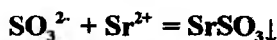


растворяющийся в соляной и азотной кислотах с выделением двуокиси серы:



К 4-5 каплям раствора сульфита натрия прибавьте столько же капель реактива. Убедитесь, что осадок BaSO_3 растворяется в соляной кислоте с выделением двуокиси серы, имеющей запах горячей серы.

1. Хлорид стронция SrCl_2 также образует с ионом SO_3^{2-} белый осадок:

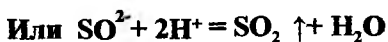


Подобно сульфиту бария он легко растворим в разбавленных соляной и азотной кислотах. Тиосульфат-ион $\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$ катионом Sr^{2+} не осаждается.

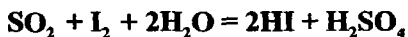
Для проведения реакции к 4-5 каплям раствора, содержащего сульфит-ион, прибавьте столько же капель реактива.

2. Кислоты HCl или H_2SO_4 разлагают сульфиты с выделением SO_2

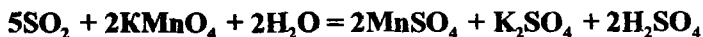




Обнаруживают SO_2 не только по запаху, но и по обесцвечиванию растворов иода:



или перманганата калия:

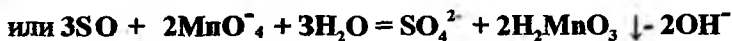
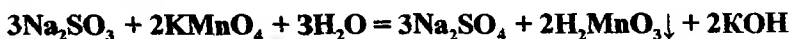


Реакцию выполняют в специальном приборе (рис.3). Поместите в склянку прибора 5-6 капель раствора сульфита натрия Na_2SO_3 , прилейте равный объем 2 н. H_2SO_4 и быстро закройте пробкой с пипеткой, содержащей 1-2 капли раствора иода (или подкисленного раствора KMnO_4). Наблюдайте обесцвечивание раствора в пипетке.

Газообразный SO_2 выделяется и при подкислении раствора тиосульфата. Кроме того, сероводород, образующийся при действии кислот на сульфиды, также обесцвечивает растворы иода и перманганата калия. Следовательно, выполнению реакции мешают ионы SO_3^{2-} и S^{2-} . Сильные окислители (KMnO_4 , I_2 и др.) переводят ион SO_3^{2-} в анион SO_4^{2-} . При этом в кислой среде перманганат калия KMnO_4 восстанавливается до солей Mn^{2+} и фиолетово-малиновая окраска его исчезает:



В нейтральной (или щелочной) среде перманганат калия восстанавливается ионом SO_3^{2-} до марганца (IV) и выпадает бурый осадок марганцеватистой кислоты:

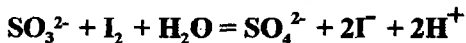


Анионы $\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$ и S^{2-} в щелочной среде также восстанавливают KMnO_4 до H_2MnO_3 . Поэтому реакция служит лишь предварительной пробой на присутствие ионов SO_3^{2-} , $\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$ и S^{2-} .

Обесцвечивание сульфитами раствора иода происходит по уравнению:



или



К 2—3 каплям раствора Na_2SO_3 прилейте 1-2 капли 2 н. HCl и добавьте 2-3 капли раствора иода.

Реакция с фуксином. В нейтральных растворах ион SO_3^{2-} образует с фуксином бесцветное соединение; красная окраска фуксина исчезает.

Реакцию выполняют на часовом стекле или на фарфоровой пластинке. Кислые растворы предварительно нейтрализуют гидрокарбонатом натрия, а щелочные пропусканием CO_2 до обесцвечивания фенолфталеина. Открытию SO_3^{2-} мешает ион S^{2-} , который также обесцвечивает фуксин.

К 2-3 каплям раствора фуксина прибавьте 3-4 капли раствора сульфита натрия.

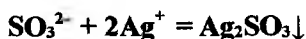
Нитропруссид натрия $\text{Na}_2[\text{Fe}(\text{CN})_6\text{NO}]$ сообщает растворам сульфитов розовое окрашивание, усиливающееся при добавлении избытка сульфата цинка ZnSO_4 . От прибавления капли раствора $\text{K}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6]$ выпадает красный осадок. Химизм этой реакции до сих пор не изучен. В кислых растворах реакция не удается; их необходимо нейтрализовать.

На часовое стекло (или на фарфоровую пластинку) поместите последовательно 1 каплю концентрированного раствора ацетата цинка $\text{Zn}(\text{CH}_3\text{COO})_2$, 1 каплю раствора $\text{K}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6]$ и 1 каплю нитропруссид натрия. Не обращая внимания на появление белого осадка $\text{Zn}_2[\text{Fe}(\text{CN})_6]$, прибавьте к смеси 2 капли нейтрального анализируемого раствора.

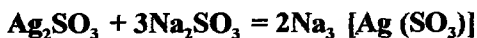
В присутствии сульфит-ионов осадок окрашивается в красный цвет.

Ион S^{2-} дает с $\text{Na}_2[\text{Fe}(\text{CN})_6\text{NO}]$ фиолетовую окраску и, следовательно, мешает открытию SO_4^{2-} . Анион $\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$ выполнению реакции не мешает.

Нитрат серебра AgNO_3 дает с ионом SO_3^{2-} белый осадок сульфита серебра:



Растворяющийся в избытке сульфита натрия и в азотной кислоте:

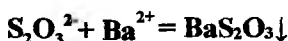


К 4—5 каплям раствора сульфита натрия прибавьте 3-4 капли реактива. Испытайте отношение осадка к избытку сульфита натрия и к азотной кислоте.

Реакции тиосульфат-иона $\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$

Водные растворы тиосульфатов бесцветны.

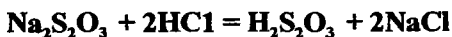
Хлорид бария BaCl_2 образует с ионом $\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$ белый осадок тиосульфата бария:



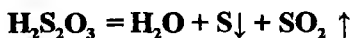
который растворяется в разбавленных минеральных кислотах с выделением серы. Ион Sr^{2+} не осаждает тиосульфатов.

К 5-6 каплям раствора тиосульфата натрия прибавьте 3-4 капли реактива. Обратите внимание на то, что при растворении осадка BaS_2O_3 в соляной кислоте раствор мутнеет и выделяется двуокись серы SO_2 .

Минеральные кислоты вытесняют из тиосульфатов неустойчивую тиосерную кислоту $\text{H}_2\text{S}_2\text{O}_3$:



которая тотчас разлагается:

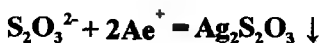


Выделение серы вызывает помутнение раствора.

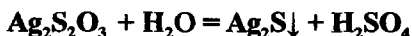
Убедитесь в этом на опыте.

Реакция позволяет открывать ион $\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$ в присутствии SO_3^{2-} , так как при взаимодействии SO_3^{2-} с кислотами сера не выделяется.

Нитрат серебра AgNO_3 (избыток) с тиосульфатами дает белый осадок $\text{Ag}_2\text{S}_2\text{O}_3$:



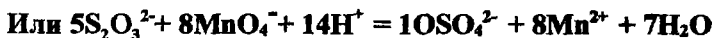
Осадок быстро желтеет, буреет и, наконец, чернеет, превращаясь в сульфид серебра:



К 3-4 каплям раствора тиосульфата натрия прибавьте 6-8 капель реактива. Белому осадку тиосульфата серебра дайте постоять. Наблюдайте за изменением его окраски.

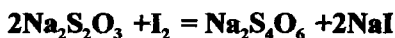
Выполняя реакцию, действуют избытком нитрата серебра, так как осадок тиосульфата серебра может растворяться в тиосульфате натрия.

Реакция с окислителями. Перманганат калия в кислой среде окисляет ион $\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$ до иона SO_4^{2-} . При этом фиолетовый анион MnO_4^- восстанавливается до бесцветного катиона Mn^{2+} и раствор обесцвечивается:



К 4-5 каплям раствора перманганата калия прибавьте 2-3 капли 2 н. H_2SO_4 и 6-7 капель раствора тиосульфата натрия. Наблюдайте обесцвечивание перманганата калия.

Свободный ион переводит тиосульфат-ион $\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$ в тетраионат-ион $\text{S}_4\text{O}_6^{2-}$ (анион тетраионовой кислоты $\text{H}_2\text{S}_4\text{O}_6$). При этом бурая окраска йода обесцвечивается, так как он восстанавливается до ионов I^- :

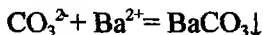


К 4-5 каплям раствора йода прибавьте столько же капель раствора тиосульфата натрия

Реакции карбонат-иона CO_3^{2-}

Анион CO_3^{2-} растворов не окрашивает.

Хлорид бария BaCl_2 дает с ионом CO_3^{2-} белый осадок карбоната бария:

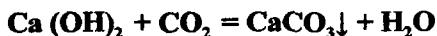


Как и все карбонаты, BaCO_3 легко растворяется в соляной, азотной и даже в уксусной кислоте.

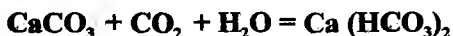
Кислоты HCl и H_2SO_4 разлагают карбонаты с выделением двуокиси углерода



вызывающей помутнение известковой воды:



Муть карбоната кальция CaCO_3 может, однако, быстро исчезнуть из-за образования растворимой в воде кислой соли:

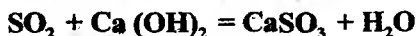


Иногда вместо известковой воды $\text{Ca}(\text{OH})_2$ применяют баритовую воду $\text{Ba}(\text{OH})_2$.

В склянку прибора налейте 5-6 капель раствора карбоната и такой же объем 2 н. HCl . Быстро закройте склянку пробкой с пипеткой, содержащей 2-3 капли свежеприготовленной и совершенно прозрачной известковой воды. Постукивая по склянке, наблюдайте помутнение известковой воды.

Для проведения анализа можно воспользоваться также прибором изображенном на рис. 31.

Выполнению реакции мешают ионы SO_3^{2-} и $\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$, так как при действии кислот они выделяют двуокись серы SO_2 , также вызывающую помутнение известковой (или баритовой) воды:



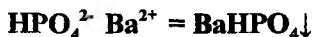
Поэтому перед открытием аниона CO_3^{2-} ионы SO_3^{2-} и $\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$ окисляют действием перекиси водорода (KMnO_4 или $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$). Для этого к 5-6 каплям испытуемого раствора сначала прибавляют 4-6 капель раствора H_2O_2 , а затем приливают соляную кислоту и поступают, как описано выше.

Нитрат серебра AgNO_3 из растворов карбонатов выделяет белый осадок карбоната серебра Ag_2CO_3 : $\text{CO}_3^{2-} + 2\text{Ag}^+ = \text{Ag}_2\text{CO}_3\downarrow$ который растворяется в кислотах. Убедитесь в этом на опыте.

Реакции фосфат-иона PO_4^{3-}

Для изучения реакций фосфат-иона PO_4^{3-} пользуются раствором гидрофосфата натрия. Фосфат-ион бесцветен. существуют следующие реакции обнаружения фосфат-ионов:

1. Хлорид бария BaCl_2 выделяет из раствора Na_2HPO_4 белый осадок гидрофосфата бария:



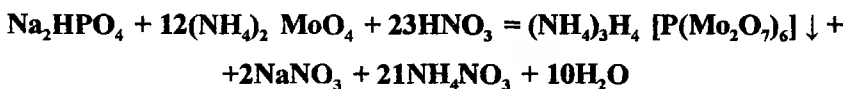
К 4—5 каплям раствора гидрофосфата натрия прибавьте 2-3 капли раствора хлорида бария.

В присутствии едких щелочей или NH_4OH , переводящих ион HPO_4^{2-} в PO_4^{3-} , получается средняя соль:

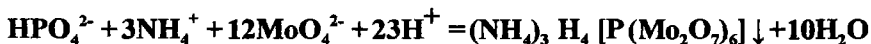


Осадки BaHPO_4 и $\text{Ba}_3(\text{PO}_4)_2$ растворимы в сильных кислотах (за исключением серной), а также в уксусной кислоте.

2. Молибденовая жидкость, т. е. раствор молибдата аммония $(\text{NH}_4)_2\text{MoO}_4$ в азотной кислоте, образует с ионом PO_4^{3-} желтый кристаллический осадок фосфоромолибдата аммония*:



или

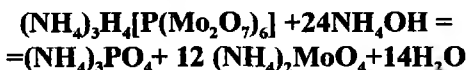


Фосфоромолибдат аммония можно считать аммониевой солью фосфорно-молибденовой кислоты $\text{H}_7[\text{P}(\text{Mo}_2\text{O}_7)_6]$. Иногда употребляют эмпирическую формулу фосфоромолибдата аммония $(\text{NH}_4)_3\text{PO}_4 \cdot 12\text{MoO}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$.

Выполняя реакцию, действуют избытком реактива, так как осадок растворяется в гидрофосфате натрия.

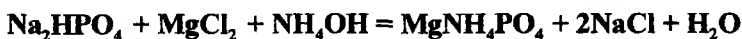
К 5—6 каплям молибденовой жидкости, предварительно нагретой на бане, прибавьте 1—2 капли раствора Na_2HPO_4 и дайте постоять. Полезно прибавить несколько кристаллов нитрата аммония, так как

одноименный ион NH_4^+ понижает растворимость осадка. Осадок растворим в едких щелочах и NH_4OH



Выполнению реакции мешают ионы-восстановители SO_3^{2-} , $\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$ и S^{2-} , переводящие молибден (VI) в так называемую «молибденовую синь», т. е. смесь соединений молибдена с низшей степенью окисления. Чтобы окислить ионы-восстановители, испытуемый раствор предварительно кипятят с концентрированной азотной кислотой.

3. Магнезиальная смесь ($\text{MgCl}_2 + \text{NH}_4\text{OH} + \text{NH}_4\text{Cl}$) выделяет из раствора гидрофосфата натрия *белый* кристаллический осадок:

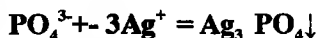


Осадок растворим в сильных кислотах и в уксусной кислоте.

К 2—3 каплям раствора хлорида магния прибавьте столько же NH_4OH и выпавший осадок $\text{Mg}(\text{OH})_2$ растворите в хлориде аммония, прибавляя его по каплям.

Полученную магнезиальную смесь нагрейте на водяной бане и прибавляйте раствор гидрофосфата натрия до появления осадка фосфата магния-аммония MgNH_4PO_4 . Испытайте отношение его к кислотам.

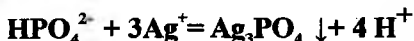
4. Нитрат серебра AgNO_3 дает с ионом PO_4^{3-} желтый осадок фосфата серебра:



Такой же осадок получается и при действии нитрата серебра на гидрофосфат-ион:



или



К 4-5 каплям раствора гидрофосфата натрия прибавьте столько же капель реактива.

Осадок растворим в азотной кислоте; В NH_4OH он растворяется с образованием комплексной соли:



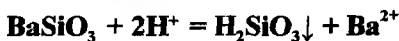
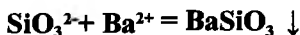
Капельная реакция с бензидином $\text{C}_{12}\text{H}_8(\text{NH}_2)_2$. На фильтровальную бумагу нанесите каплю испытуемого раствора и каплю азотнокислого раствора молибдата аммония $(\text{NH}_4)_2\text{MoO}_4$, содержащего винную кислоту (для связывания примесей).

Нагрейте бумагу над электрической плиткой, прибавьте 1-2 капли уксуснокислого бензидина и подержите в парах аммиака для понижения кислотности. В присутствии PO_4^{3-} на бумаге появляется синее пятно.

Реакции силикат-нона SiO_3^{2-}

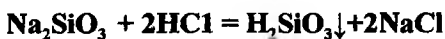
Растворимы в воде силикаты натрия и калия $\text{Na}_2\text{SiO}_3^{2-}$ и K_2SiO_3 . Ион SiO_3 бесцветен.

1. Хлорид бария BaCl_2 образует с ионом SiO_3^{2-} белый осадок силиката бария. Кислоты разлагают его с выделением студенистого осадка смеси кремневых кислот:

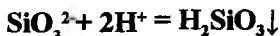


К 5-6 каплям раствора Na_2SiO_3 прибавьте 3-4 капли реактива. На получившийся белый аморфный осадок силиката бария BaSiO_3 подействуйте соляной (но не серной!) кислотой.

2. Разбавленные кислоты вытесняют из силикатов гель (студень) кремневых кислот:



или

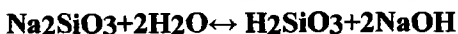


К 5-6 каплям раствора силиката натрия прибавьте 3-4 капли соляной кислоты.

При действии избытком кислоты на разбавленный раствор силиката получается золь, т. е. коллоидный раствор кремневых кислот, и осадок не выпадает.

Полное выделение кремневых кислот достигается многократным выпариванием раствора с концентрированной HCl. При этом они переходят в нерастворимое состояние и легко могут быть удалены.

2. Соли аммония: NH_4Cl , $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ или $(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$ выделяют из раствора силикатов хлопьевидный осадок кремневой кислоты. Известно, что в водных растворах силикаты легко гидролизуются:

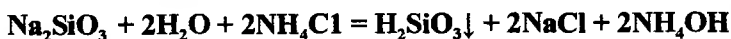


Прибавляемая соль аммония, например NH_4Cl , взаимодействует с одним из продуктов гидролиза - едким натром:



поэтому равновесие гидролиза сдвигается в сторону накопления кремневой кислоты H_2SiO_3 , достаточного для образования осадка.

Суммарное уравнение реакции:



К 6-8 каплям раствора силиката натрия прибавьте столько же капель раствора хлорида аммония и нагрейте на водяной бане. Наблюдайте появление студня кремневых кислот.

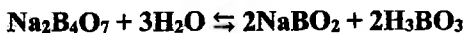
Полное осаждение иона SiO_3^{2-} солями аммония невозможно.

Нитрат серебра AgNO_3 из растворов силикатов выделяет желтый осадок силиката серебра Ag_2SiO_3 , растворимый в азотной кислоте.

Реакции борат-ионов $\text{B}_4\text{O}_7^{2-}$ и BO_2

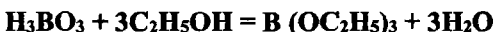
Бораты - это соли метаборной HBO_2 или тетраборной $\text{H}_2\text{B}_4\text{O}_7$ кислот. Растворимы лишь бораты щелочных металлов, например $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$. Растворы их бесцветны и имеют щелочную реакцию. Устойчив в растворах только ион BO_2 .

1. Хлорид бария BaCl_2 осаждает из не очень разбавленных растворов тетрабората натрия $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7$ метаборат бария $\text{Ba}(\text{BO}_2)_2$ белого цвета:



К 4-6 каплям раствора тетрабората натрия прибавьте 3-4 капли реактива; осадок растворим в кислотах.

Проба на окрашивание пламени. Бесцветное пламя окрашивается летучими соединениями бора в зеленый цвет. Поскольку сами бораты нелетучи, их переводят в борно-этиловый эфир $B(OC_2H_5)_3$ действием серной кислоты и этилового спирта:



Пять капель раствора буры выпарьте в тигле досуха, дайте остыть, прибавьте 3 капли концентрированной серной кислоты и 6 капель этилового спирта C_2H_5OH (или CH_3OH). Подожгите полученную смесь и наблюдайте окрашивание пламени спирта в зеленый цвет.

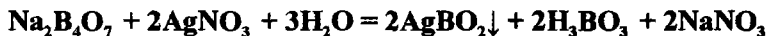
Капельная реакция с куркумовой бумагой. Свободная борная кислота дает с куркумовой бумагой (или с раствором куркумы) красно-бурое окрашивание. Каплю анализируемого раствора подкислите соляной кислотой для вытеснения свободной борной кислоты, нанесите на полоску куркумовой бумаги и высушите ее.

В присутствии борат-ионов на бумаге появляется красно-бурое пятно, не изменяющееся от действия кислот

При смачивании пятна каплей 1%-ного раствора едкого натра окраска переходит в зеленовато-черную или фиолетовую (при отсутствии борат-ионов щелочь вызывает бурую окраску).

Выполнению реакции мешают окислители (нитраты, хроматы, хлораты), обесцвечивающие куркумовую бумагу.

Нитрат серебра $AgNO_3$ выделяет из растворов тетрабората натрия $Na_2B_4O_7$ белый осадок метабората серебра:



Осадок растворяется в NH_4OH и в азотной кислоте.

Обзор реакций анионов первой аналитической группы

Важнейшие реакции анионов 1-й аналитической группы сопоставлены хлорид бария. $BaCl_2$ осаждает все анионы этой группы в виде белых кристаллических осадков. Из них только осадок

BaSO_4 не растворим в соляной кислоте, что и используют для открытия иона SO_4^{2-} .

Осадок карбоната бария BaCO_3 растворяется в соляной кислоте с выделением двуокси углерода, а осадки сульфита и тиосульфата бария BaSO_3 и BaS_2O_3 с выделением двуокси серы. Без выделения газов растворяются в соляной кислоте осадки метабората и гидрофосфата бария. Силикат бария разлагается соляной кислотой с образованием аморфного осадка кремневой кислоты.

С молибденовой жидкостью только ион PO_4^{3-} дает желтый осадок фосфоромолибдата аммония.

Соли аммония выделяют студенистый осадок кремневой кислоты H_2SiO_3 только из растворов силикатов.

Ион VO_2 может быть обнаружен по окрашиванию пламени в зеленый цвет.

Из всех анионов 1-й группы только ион SO_3^{2-} дает розовое окрашивание с нитропруссидом натрия, а также обесцвечивает фуксин.

Анионы-восстановители SO_3^{2-} и $\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$ обесцвечивают растворы окислителей (перманганата калия или иода), и, следовательно, могут мешать обнаружению друг друга с помощью этих реакций. Но при необходимости их легко разделить, пользуясь тем, что сульфит-ион образует с хлоридом стронция белый осадок сульфита стронция SrSO_3 , а тиосульфат-ион катионом стронция не осаждается.

Глава IX.

ВТОРАЯ АНАЛИТИЧЕСКАЯ ГРУППА АНИОНОВ

Вторая группа объединяет хлорид-ион Cl^- , бромид-ион Br^- , иодид-ион I^- , сульфид-ион S^{2-} и некоторые другие анионы, серебряные соли которых не растворимы в воде и в разбавленной азотной кислоте.

Реагентом на 2-ю группу анионов является нитрат серебра $AgNO_3$ в присутствии разбавленной азотной кислоты. *Бариевые соли этих анионов растворимы в воде.*

Большинство анионов 1-й группы также образует с нитратом серебра нерастворимые в воде соли, однако все они растворяются в азотной кислоте и обнаружению анионов 2-й группы не мешают.

Анионы Cl^- и I^- имеют существенное биологическое и сельскохозяйственное значение. Хлорид-ион всегда присутствует в природных водах; в 1 л питьевой воды его должно быть не более 40 мг. Имеется он и в водных вытяжках из почвы. Почвы, содержащие в верхнем слое более 2% солей, считают засоленными. При этом нередко наблюдается хлоридное засоление почв, вызываемое, главным образом, солями $NaCl$, $CaCl_2$, $MgCl_2$.

Ионы хлора входят в состав таких удобрений, как хлорид аммония NH_4Cl , хлорид калия KCl , сильвинит $KCl-NaCl$, калийная соль $KCl + KCl-NaCl$, каинит $KCl \cdot MgSO_4 \cdot 3H_2O$. Сулему $HgCl_2$ и хлорид бария $BaCl_2 \cdot 2H_2O$ применяют как сельскохозяйственные яды.

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

Бромиды обладают свойством успокаивать центральную нервную систему.

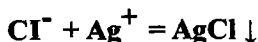
Соединения йода являются постоянной составной частью организмов растений и животных. Последние получают йод с кормами и питьевой водой. Ионы I накапливаются тканями в виде йод-органических соединений; особенно много йода содержится в щитовидной железе. Недостаток йода в природных водах и в растительной пище вызывает у человека Базедову болезнь (зоб). Замечено, что от количества соединений йода в пище зависят также рост и развитие сельскохозяйственных животных, интенсивность их откорма. Таким образом, йод относится к числу микроэлементов.

Сероводород и сульфиды образуются в природе при минерализации (разложении) белковых веществ. Сероводород очень ядовит, вдыхание значительных количеств его может вызвать обморочное состояние, потерю сознания, паралич дыхательного центра. *Все работы с сероводородом проводятся под тягой.*

Реакции хлорид-иона Cl^-

Большинство хлоридов растворимо в воде, исключение составляют соли AgCl , Hg_2Cl_2 , PbCl_2 , SbOCl . Ионы Cl^- бесцветны.

1. Нитрат серебра AgNO_3 образует с ионом Cl^- белый творожистый осадок AgCl :



постепенно темнеющий на свету из-за выделения свободного серебра.

Осадок хлорида серебра не растворим в кислотах, но легко растворяется в

NH_4OH с образованием диамминоаргенто - (I) - хлорида:



При подкислении раствора азотной кислотой комплексный ион $[\text{Ag}(\text{NH}_3)_2]^+$ разрушается вследствие образования более прочного катиона NH_4^+ и хлорид серебра снова выпадает в осадок



К 4-5 каплям раствора хлорида натрия прибавьте 2-3 капли раствора нитрата серебра. К осадку хлорида серебра приливайте по

каплям раствор NH_4OH до полного растворения. Разрушите диаминоаргенто - (1)-хлорид $[\text{Ag}(\text{NH}_3)_2]\text{Cl}$ добавлением азотной кислоты, наблюдайте появление мути хлорида серебра.

Если помимо хлорида серебра в осадке присутствуют иодид и бромид серебра, то при действии аммиаком AgI практически не растворяется, так как имеет очень небольшую величину ПР ($1,5 \cdot 10^{-18}$). У бромида серебра AgBr произведение растворимости несколько выше ($7,7 \cdot 10^{-13}$), и он заметно растворим в NH_4OH . Однако растворимость его можно понизить, если вместо NH_4OH воспользоваться раствором карбоната аммония $(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$. Последний, гидролизуясь, создает столь небольшую концентрацию NH_4OH , что бромид серебра почти не растворяется.

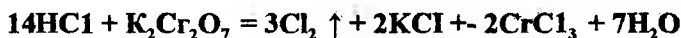
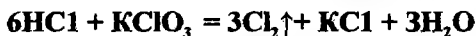
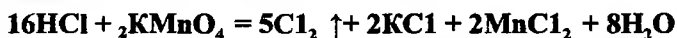
Таким образом, центрифугированием удастся отделить $[\text{Ag}(\text{NH}_3)_2]\text{Cl}$ от осадка AgI и AgBr . Поскольку, однако, ион $[\text{Ag}(\text{NH}_3)_2]^+$ не является очень прочным, концентрация катионов Ag^+ в центрифугате оказывается достаточной, чтобы при введении Br произведение растворимости бромида серебра было превышено. Поэтому при добавлении к прозрачному центрифугату нескольких капель раствора бромида калия KBr появляется обильная желто-белая муть бромида серебра AgBr . Это также указывает на присутствие в растворе иона Cl^- .

Иногда вместо карбоната аммония для растворения хлорида серебра используют специальную смесь, содержащую в 1 л 0,25 моль NH_4OH , 0,25 моль KNO_3 и 0,01 моль AgNO_3 (реактив Фаургольта). Она сама содержит ионы $[\text{Ag}(\text{NH}_3)_2]^+$, которые смещают влево равновесие реакции растворения бромида серебра в аммиаке:

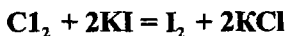


Благодаря этому понижается растворимость бромида серебра. Из осадка, содержащего AgCl , AgBr и AgI , эта смесь переводит в раствор только хлорид серебра.

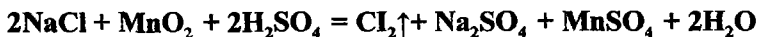
2. Сильные окислители KMnO_4 , KClO_3 , $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$, и др. в кислой среде переводят ион Cl^- в свободный хлор:



Газообразный хлор обнаруживают по цвету и запаху, а также по окрашиванию йодкрахмальной бумаги в синий цвет в результате выделения свободного йода:



В качестве окислителя особенно удобна двуокись марганца. К 2-3 каплям раствора хлорида натрия добавьте немного твердой двуокиси марганца, 1-2 капли концентрированной серной кислоты и нагрейте:

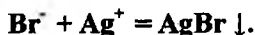


Обратите внимание на цвет и запах выделяющегося газа. Поднесите к отверстию пробирки йодкрахмальную бумагу, наблюдайте изменение ее окраски.

Реакции бромид-иона Br^-

Ионы Br^- бесцветны. Не растворимы в воде бромиды серебра, ртути (I) и свинца.

Нитрат серебра AgNO_3 дает с ионом Br^- желтоватый осадок бромида серебра:



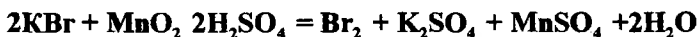
Осадок не растворим в азотной кислоте, карбонате аммония и в реактиве Фаяргольга, но растворяется в избытке NH_4OH с образованием $[\text{Ag}(\text{NH}_3)_2]\text{Br}$. Под действием цинковой пыли в присутствии воды (или 2 н. H_2SO_4) бромид серебра разлагается:



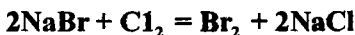
Выделяющееся серебро образует черный осадок, а ион Br^- переходит в раствор, где и может быть обнаружен.

К 5-6 каплям раствора бромида калия прибавьте 2-3 капли раствора нитрата серебра, отцентрифугируйте осадок и отбросьте центрифугат. К осадку бромида серебра прибавьте 5-6 капель воды, немного цинковой пыли и перемешайте стеклянной палочкой. Затем осадок, е. смесь свободного серебра и избытка цинка, отцентрифугируйте и отбросьте, а в центрифугате снова откройте ион Br^- одной из реакций (например, действием хлорной воды).

Сильные окислители KMnO_4 , MnO_2 и $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ окисляют в кислой среде ион Br^- до свободного брома:



Особенно удобна в качестве окислителя хлорная вода:



Подкислите 2-3 капли раствора бромида несколькими каплями 2 н. H_2SO_4 (в щелочной среде бром переходит в бесцветные соединения), прибавьте 1-2 капли свежеприготовленной хлорной воды и 2-3 капли бензола (или бензина). Встряхните содержимое пробирки. Бензол, в котором бром растворяется лучше, чем в воде, приобретает красновато-бурый цвет.

Реакция с фуксинсернистой кислотой. Пары брома дают с фуксинсернистой кислотой сине-фиолетовое окрашивание. Реакция позволяет открывать ион Br^- в присутствии Cl^- и I^- , которые не окрашивают реактива.

К 2-3 каплям испытуемого раствора прибавьте (на часовом стекле) 4-5 капель 25%-ной хромовой кислоты для окисления ионов Br^- до свободного брома. На внутреннюю поверхность другого часового стекла прикрепите фильтровальную бумажку, пропитанную фуксин-сернистой кислотой (т. е. раствором фуксина, обесцвеченным гидросульфитом натрия NaHSO_3 в присутствии HCl). Накройте первое стекло вторым и в течение 10 мин нагревайте газовую камеру на водяной бане. Бумага окрасится в сине-фиолетовый цвет.

Капельная реакция с флюоресцеином $\text{C}_2\text{O}_4\text{H}_4$. Свободный бром превращает флюоресцеин в эозин $\text{C}_{20}\text{H}_8\text{O}_5\text{Br}_4$ вещество красного цвета. Необходимый для этого бром получается окислением ионов Br^- двуокисью свинца в уксуснокислой среде:



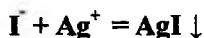
В пробирку с 1-2 каплями испытуемого раствора прибавьте немного двуокиси свинца Pb_2 и подкислите уксусной кислотой. Закройте пробирку пробкой со вставленной в нее микро воронкой,

а на воронку положите фильтровальную бумажку, пропитанную флюоресцеином. Осторожно нагрейте смесь на бане. В присутствии Br^- бумага покраснеет. Ионы I^- предварительно удаляют, так как пары иода действуют на флюоресцеин аналогичным образом.

Реакций иодид-иона I^-

Из иодидов не растворимы в воде AgI , PbI_2 , Hg_2I_2 , HgI_2 , Cu_2I_2 . Ион I^- бесцветен.

1. Нитрат серебра AgNO_3 образует с ионом I^- бледно-желтый творожистый осадок иодида серебра:



Осадок не растворим в HNO_3 и в NH_4OH , но легко переходит в раствор при добавлении тиосульфата натрия $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$:

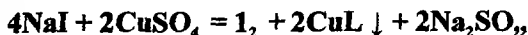
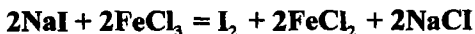


От действия цинковой пыли в присутствии воды (или 2 н. H_2SO_4) AgI , как и AgBr , разлагается с выделением серебра:



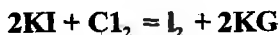
Реакцию выполняют так же, как на ион Br^- .

2. Реакции с окислителями. Анион I^- гораздо легче окисляется, чем хлорид- и бромид-ионы. Даже такие слабые окислители, как Fe^{3+} или Cu^{2+} , выделяют свободный иод из иодидов:



Особенно часто в аналитической практике используют действие на иодиды хлорной воды и нитритов.

а) Хлорная вода легко вытесняет свободный иод из иодида:



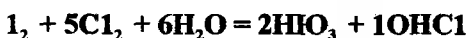
Если при этом к раствору прилить бензол (или очищенный бензин) и встряхнуть смесь, то органический растворитель окрашивается иодом в фиолетовый цвет. Ничтожно малые количества выделившие-

гося йода обнаруживают чрезвычайно чувствительной реакцией с крахмальным клейстером.

Реакцию проводят в растворе, подкисленном 2 н. H_2SO_4 , так как в щелочной среде окраска йода исчезает:



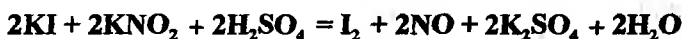
Хлорную воду прибавляют к раствору осторожно, по каплям; избыток ее окисляет получившийся йод до йодноватой кислоты:



При одновременном присутствии ионов I^- и Br^- хлорная вода сначала окисляет I^- . Дальнейшее прибавление хлорной воды приводит к обесцвечиванию фиолетовой окраски бензольного слоя, так как йод окисляется до йодноватой кислоты HIO_3 . После этого начинается выделение брома, окрашивающего бензольный слой в красно-бурый цвет. Реакция служит для открытия ионов I^- и Br^- при их совместном присутствии. Смешайте по одной капле растворов йодида и бромида калия» разбавьте водой вдвое, подкислите 2—3 каплями 2 н. H_2SO_4 и добавьте 3—4 капли бензола (или бензина), затем прибавляйте хлорную воду; после добавления каждой капли ее встряхивайте содержимое пробирки. Фиолетовая окраска йода сменяется красно-бурой окраской, присущей бромю. При неосторожном действии избытком хлорной воды можно «недооткрыть» ион I^- .

Выполнению реакции мешают анионы SO_3^{2-} , S_2O_3 и S^{2-} ; их предварительно окисляют перманганатом калия в кислой среде.

б) Нитритнатрия (или калия) также окисляет I^- в кислой среде до свободного йода:

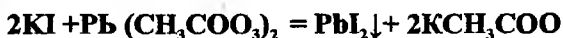


Выделившийся йод обнаруживают по посинению крахмала или по окрашиванию бензола (бензина) в фиолетовый цвет.

Ионы Br^- в противоположность I^- нитритами у окисляются.

К 1—2 каплям раствора йодида калия прибавьте столько же раствора нитрита калия KNO_2 , подкислите 2 н. H_2SO_4 и добавьте 1—2 капли крахмального раствора. Синяя окраска адсорбционного соединения йода с крахмалом при нагревании исчезает, при охлаждении — снова появляется.

Растворимые соли свинца Pb^{2+} дают с ионами I^- желтый осадок иодида свинца:

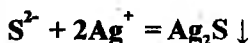


К 4-5 каплям растворов йодида калия прибавьте столько же капель раствора ацетата свинца. Желтый осадок йодида свинца растворяется в воде при нагревании, а при охлаждении снова выпадает в виде красивых золотистых кристаллов.

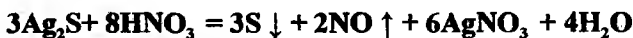
Реакции сульфид-иона S^{2-}

Растворы сульфидов, образованных сильными основаниями (Na_2S , K_2S , CaS и др.), имеют вследствие гидролиза сильнощелочную реакцию. Соли слабых оснований (Al_2S_3 , Cr_2S_3 и т. п.) гидролизуются полностью, выделяя соответствующие гидроксиды. Ион S^{2-} бесцветен.

1. Нитрат серебра $AgNO_3$ образует с ионами S^{2-} черный осадок сульфида серебра:

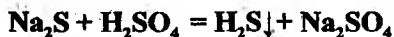


который не растворим в NH_4OH , но растворяется при кипячении в разбавленной азотной кислоте с выделением серы:

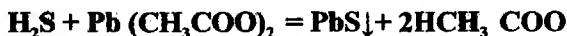


К 4—5 каплям раствора сульфида натрия Na_2S добавьте 2—3 капли раствора нитрата серебра.

2. Разбавленные кислоты HCl и H_2SO_4 разлагают сульфиды с выделением сероводорода:



Сероводород обнаруживают по запаху тухлых яиц или по почернению бумаги, пропитанной солью свинца:

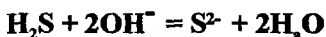


Реакцию выполняют в газовой камере.

3. Нитропруссид натрия $\text{Na}_2[\text{Fe}(\text{CN})_5\text{NO}]$ дает с ионом S^{2-} комплексное соединение $\text{Na}_4[\text{Fe}(\text{CN})_5\text{NOS}]$ красно-фиолетового цвета:

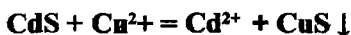


Сама сероводородная кислота посылает в раствор слишком мало ионов S^{2-} и окрашивания не вызывает. Однако при добавлении к ней щелочи окраска появляется, так как в результате этого образуются сульфид-ионы:

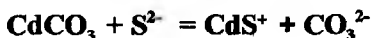


К капле испытуемого раствора прибавьте по одной капле растворов щелочи и нитропруссид натрия.

4. Соли кадмия дают с ионом S^{2-} желтый осадок сульфида кадмия CdS , чернеющий при добавлении раствора сульфата меди вследствие образования сульфида меди:

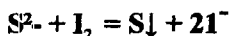


Малорастворимый карбонат кадмия CdCO_3 создает в растворе концентрацию ионов Cd^{2+} , достаточную для превышения произведения растворимости и осаждения сульфида кадмия:

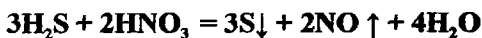


Если одновременно в растворе присутствует и ион SO_3^{2-} , то он не осаждается, так как произведение растворимости CdSO_3 остается недостижимым.

5. Реакции с окислителями. Ион S^{2-} , являющийся сильным восстановителем, может окисляться до свободной серы, двуокиси серы и даже до серной кислоты. При добавлении к раствору сульфида хлорной, бромной или йодной воды он окисляется и мутнеет вследствие выделения серы:



Аналогично действует концентрированная азотная кислота:



Перманганат калия восстанавливается ионом S^{2-} как в кислой, так и в щелочной среде.

Обзор реакций анионов второй аналитической группы

Сульфид-ион может быть обнаружен в смеси анионов второй группы при действии группового реагента по появлению черного осадка Ag_2S . Помимо этого, ион S^{2-} может быть обнаружен действием кислоты на исследуемый раствор по выделению сероводорода. Из всех анионов 2-й группы только сульфид-ион дает фиолетовое окрашивание с нитропруссидом натрия. С карбонатом кадмия сульфид-ион образует желтый осадок CdS . Обнаружению иона Cl^- действием азотной кислоты на $[Ag(NH_3)_2]Cl$ мешает присутствие в аммиачном растворе примесей $[Ag(NH_3)_2]Br$. Однако, обрабатывая осадок серебряных солей ($AgCl$, $AgBr$, AgI) раствором карбоната аммония $(NH_4)_2CO_3$ или реактивом Фаургольта (вместо гидроокиси аммония), переводят в раствор только хлорид-ионы, т. е. отделяют их от бромид-ионов.

Хлорид-ион не мешает обнаружению ионов Br^- и I^- действием хлорной воды (в присутствии бензола).

Бромид-ион может быть открыт действием хлорной воды в присутствии иона I^- , так как йод окисляется избытком хлора до бесцветного аниона IO_3^- . После этого раствор окрашивается только выделяющимся свободным бромом.

Нитриты в кислой среде выделяют из смеси анионов 2-й группы только свободный йод. С растворимыми солями свинца ион I^- образует желтый осадок PbI_2 , что также используется для обнаружения иодид-иона.

В отличие от других анионов 2-й группы, ион Br^- дает сине-фиолетовое окрашивание с фуксин сернистой кислотой.

Глава X

ТРЕТЬЯ АНАЛИТИЧЕСКАЯ ГРУППА АНИОНОВ

К 3-й группе анионов относят нитрат-ион NO_3^- нитрит-ион NO_2^- и др. соли этих анионов, в том числе бариевые и серебряные, хорошо растворимы в воде. *Группового реагента на анионы 3-й группы нет.*

Известно, что азот-это один из важнейших элементов питания растений. Однако в почве он находится, главным образом, в виде органических соединений, непосредственно недоступных для растений. Растения усваивают только минеральные соединения, т.е. нитраты и соли аммония, которых в почве содержится 2-3% от общего количества азота. Содержание нитратов в почве определяют, чтобы выяснить обеспеченность растений азотом. Хорошо растворимые нитраты качественными реакциями.

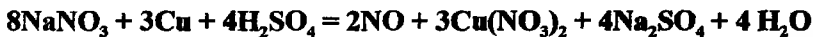
Нитраты входят в состав многих минеральных удобрений: натриевой, калийной, аммонийной и известковой селитр $[\text{NaNO}_3, \text{KNO}_3, \text{NH}_4\text{NO}_3, \text{Ca}(\text{NO}_3)_2]$, нитрат-сульфата аммония $\text{NH}_4\text{NO}_3 + (\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ и др.

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

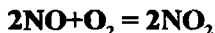
Реакции нитрат-иона NO_3^-

Большинство нитратов растворимо в воде. Ион NO_3^- бесцветен. Открывают его с помощью реакций окисления-восстановления.

1. Реакция с медью и серной кислотой. Анион NO_3^- восстанавливается металлической медью в присутствии серной кислоты до окиси азота:

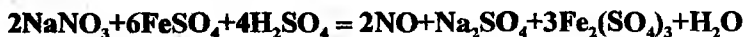


Выделяющаяся окиси азота NO окисляется кислородом воздуха до бурой двуокиси азота NO₂

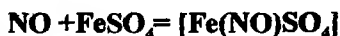


К 2-3 каплям раствора нитрата добавьте 1-2 капли концентрированной серной кислоты, кусочек меди и нагревайте на водяной бане. Бурая окраска NO₂ хорошо заметна на белом фоне.

2. Сульфат железа (II) FeSO₄ также восстанавливает ион NO₃⁻ в кислой среде до окиси азота:

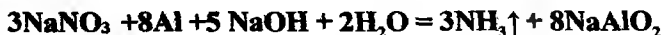


Получающаяся окись азота (II) NO дает с сульфатом железа комплексное соединение [Fe(NO)SO₄] бурого цвета:



В 2-3 капли раствора нитрата натрия на часовом стекле поместите кристалл FeSO₄·7H₂O и добавьте каплю концентрированной серной кислоты. Вокруг кристалла появляется бурое кольцо [Fe(NO)SO₄]. Ион NO₂⁻ тоже дает эту реакцию.

Металлический алюминий в присутствии щелочи восстанавливает ион NO₃⁻ до аммиака:



К 2-3 каплям раствора нитрата натрия добавьте кусочек алюминия, 1-2 капли 6 н, раствора едкого натра и нагрейте. Поднесите к отверстию пробирки влажную красную лакмусовую (или фенолфталеиновую) бумажку. Ион NO₃⁻ также дает эту реакцию. Ион NH₄⁺ предварительно удаляют кипячением раствора со щелочью.

3. Дифениламин (C₆H₅)₂NH окисляется ионом NO₃ до продукта, имеющего темно-синюю окраску

К 3-4 каплям раствора (C₆H₅)₂NH в концентрированной серной кислоте (на чистом часовом стекле) прибавьте палочкой очень немного раствора нитрата натрия.

Так же окрашивают дифениламин ионы NO²⁻

4. Реакции с антипирином. К 2 каплям раствора нитрата осторожно прибавьте 5% ного водного раствора антипирина

$C_6H_5C_3HON_2(CH_3)_2$, α 3 капля концентрированной серной кислоты и осторожно перемещайте. Наблюдайте ярко-красное окрашивание нитро антипирина $C_6H_5C_3ON_2(NO_2)(CH_3)_2$, переходящее в карминово-красное при разбавлении раствора.

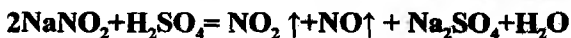
Реакции нитрит-иона NO_2^-

Нитриты хорошо растворимы в воде, нитрит серебра растворяется при нагревании. Анион NO_2^- бесцветен. Ниже приводятся реакции, позволяющие отличить анион NO_2^- от иона NO_3^- .

1. Реакция с сульфаниловой кислотой и α - нафтилам ином. К капле нейтрального (или уксуснокислого) раствора нитрита на часовом стекле прибавьте 1-2 капли смеси сульфаниловой кислоты $H[SO_3C_6H_4NH_2]$ и α -нафтиламин на $C_{10}H_7NH_2$ называемой реактивом Грисса- Илосвая. Появляется красное окрашивание. Ион NO_3^- не дает этой реакции.

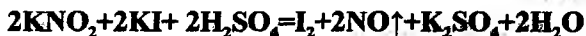
2. Реакция с антипирином. К 5 каплям 5%-ног водного раствора антипирина $C_6H_5C_3HON_2(CH_3)_2$ прибавьте 2 капли раствора нитрата, каплю концентрированной серной кислоты и перемешайте стеклянной палочкой. Наблюдается ярко-зеленое окрашивание нитроз антипирина $C_6H_5C_3ON_2(NO)(CH_3)_2$.

3. Разбавленные кислоты разлагают нитриты с выделением бурой двуокиси азота NO_2 :



К 6-8 каплям раствора нитрита натрия добавьте 5-6 капель серной кислоты. Наблюдайте на белом фоне выделение бурой двуокиси азота.

4. Реакция с иодидом калия. В слабокислой среде нитриты окисляют ион I^- до свободного иода:



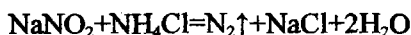
К 2-3 каплям раствора нитрита калия прибавьте столько же 2 н. H_2SO_4 , 2-3 капли раствора иодида калия и 1-2 капли бензола (бензина) или раствора крахмала. Бензол окрашивается иодом в фиолетовый цвет, а крахмал дает с иодом синее окрашивание.

5. Перманганат калия KMnO_4 , в кислой среде окисляет ион NO_2^- до иона NO_3^-



К 2-3 каплям раствора перманганата калия прилейте столько же 2н H_2SO_4 и прибавьте 5-6 капель раствора KNO_2 . Обесцвечивание малиновой окраски связано с переходом аниона MnO_4^- в катион Mn^{2+} . Так же действуют на перманганат калия другие восстановители S^{2-} , SO_3^{2-} , $\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$, I , Br .

6. Удаление нитрит-иона. Анион NO_2^- имеет много общих реакций с ионом NO_3^- . Поэтому нередко ионы NO_2^- удаляют перед открытием ионов NO_3^- . Достигается это нагреванием раствора нитрита с твердым хлоридом или сульфатом аммония:



К 3-4 каплям раствора нитрита прибавьте твердого хлорида аммония до насыщения, в течение 5-6 мин нагревайте на водяной бане. Полноту удаления иона NO_2^- проверьте реакцией с перманганатом калия.

Обзор реакций анионов третьей аналитической группы.

Реакции с сульфатом железа (II) в кислой среде и с дифениламиноном являются общими для ионов NO_3^- и NO_2^-

Несколько реакций используют для обнаружения нитрит-иона в присутствии нитрата. Антипирин дает с нитрат-ионом ярко-красное окрашивание, а с нитрит-ионом — ярко-зеленое окрашивание.

Действием металлической меди и серной кислоты удастся открыть ион NO_3^- в присутствии аниона NO_2^- по выделению двуокиси азота. Разбавленные кислоты выделяют из раствора нитритов бурую двуокись азота.

Иодид калия в кислой среде окисляется нитритами до свободного иода.

Малиново-фиолетовый перманганат-ион MnO_4^- восстанавливается нитритами до бесцветного катиона Mn^{2+}

Нитрит-ион дает с реактивом Грисса-Илосвая красное окрашивание раствора.

Если необходимо удалить ион NO_2^- перед обнаружением нитрат-иона, то нагревают исследуемый раствор с солью аммония. Полноту удаления нитрит-иона (в виде свободного азота) проверяют реакцией с перманганатом калия.

Ход анализа смеси анионов 1-3 й аналитических групп.

Обычно анионы открывают дробным методом в отдельных порциях раствора. Строгая последовательность операций при этом не обязательна. К реакциям отделения прибегают лишь в немногих случаях, например, при совместном присутствии анионов Cl^- , Br^- , I^- или S^{2-} , SO_3^{2-} , $\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$, SO_4^{2-} .

Анализ начинают с предварительных испытаний, позволяющих установить отсутствие некоторых ионов. Замет приступают к открытию отдельных анионов, которые могут присутствовать в растворе.

А. АНАЛИЗ СМЕСИ АНИОНОВ 1-3-й АНАЛИТИЧЕСКИХ ГРУПП (БЕЗ ИОНОВ-ВОССТАНОВИТЕЛЕЙ SO_3^{2-} , $\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$ и без NO_2^-)

Предварительные испытания

1. Испытание реакции раствора. Кислая реакция анализируемого раствора указывает на отсутствие в нем анионов летучих и неустойчивых кислот, например, CO_3^{2-} и некоторых других.

2. Проба на анионы 1-й группы и открытие иона SO_4^{2-} . Если раствор кислый, нейтрализуйте его баритовой водой $\text{Ba}(\text{OH})_2$. К 2-3 каплям нейтрального или слабощелочного раствора прибавьте 3-4 капли группового реагента BaCl_2 . Выпадение осадка указывает на присутствие анионов 1-й группы. Нерастворимость его в 2 н. HCl признак присутствия иона SO_4^{2-} .

3. Проба анионы 2-й группы и их открытие. К 2-3 каплям исходного раствора добавьте 3-4 капли AgNO_3 -реагента на 2-ю группу. Нерастворимость полученного осадка в 2 н. HNO_3 подтверждает присутствие анионов этой группы.

Если анионы 2-й группы присутствуют, то добейтесь полного осаждения их раствором нитрата серебра, отцентрифугируйте и промойте осадок. Используйте его для открытия ионов Cl^- , Br^- , и I^- .

а) Растворение хлорида серебра и открытие иона Cl^- . Прибавьте к осадку 2CO_3 каплю 12% -ного раствора $(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$ и взбалтывайте в течение 1 мин. При этом AgCl растворяется с образованием $[\text{Ag}(\text{NH}_3)_2\text{Cl}]$, но только частично, бромид и иодид серебра остаются в осадке. Отцентрифугируйте осадок разделите центрифуга на две порции. К одной из них прибавьте несколько капель азотной кислоты (появление муты AgCl указывает на присутствие хлорид-иона). К другой порции центрифуга та прибавьте несколько капель раствора бромида калия. Интенсивное помутнение раствора из-за выделения бромида серебра также указывает на присутствие хлорид-иона.

От центрифугированный осадок промойте и исследуйте как описано ниже.

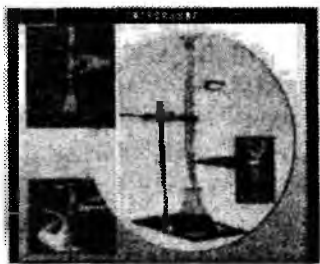
б) Переведение ионов Cl^- , Br^- , и I^- в раствор открытие Br^- и I^- . К осадку добавьте 5-6 капель воды и немного цинковой пыли. Тщательно перемешивайте содержимое пробирки палочкой около 1 мин. Далее осадок (т.е. свободное серебро и избыток цинка) отцентрифугируйте и отбросьте. 2-3 капли полученного центрифуга та подкислите 2н. H_2SO_4 и открывайте ионы I^- и Br^- действием хлорной воды в присутствии бензола (или бензина). Ион Br^- можно открыть также реакцией с фуксин сернистой кислотой, а ион I^- реакцией с нитритом натрия в присутствии крахмала.

4. Открытие иона CO_3^{2-} . 5-6 капель испытуемого раствора поместите в склянку прибора для обнаружения газов (см. рис. 30) и прилейте 6-8 капель 2н. HCl помутнение известковой воды в пипетке прибора указывает на присутствие иона CO_3^{2-} .

5. Открытие иона PO_4^{3-} . К 2 каплям анализируемого раствора прибавьте избыток молибденовой жидкости, нагрейте на водяной бане; при необходимости добавьте несколько кристаллов нитрата аммония и дайте постоять. В присутствии иона PO_4^{3-} выпадает желтый осадок $(\text{NH}_4)_3\text{H}_4[\text{P}(\text{Mo}_2\text{O}_7)_6]$.

6. Открытие иона SiO_3^{2-} . К 3-4 каплям исследуемого раствора прилейте 2 капли 2н. раствора аммиака, 3 капли насыщенного раствора хлорида аммония и в течение 2-3 мин нагревайте на водяной бане. В присутствии аниона SiO_3^{2-} выпадает белый студневидный осадок кремневых кислот.

7. Открытие иона NO_3^- . На чистое и сухое часовое стекло поместите 3-4 капли раствора дифениламина в концентрированной серной кислоте, внесите в него стеклянной палочкой немного испытуемого раствора и перемешайте. В присутствии NO_3^- появляется интенсивно синяя окраска. Можно воспользоваться и другими реакциями на ион NO_3^- .



Часть 2

Глава XI. КОЛИЧЕСТВЕННЫЙ АНАЛИЗ

Классификация методов количественного анализа

Количественный анализ позволяет установить элементный и молекулярный состав исследуемого объекта или содержание отдельных его компонентов.

Задачей количественного анализа является определение количественного содержания отдельных составных частей в исследуемом веществе или в смеси. Результаты количественного определения выражают обычно в процентах.

Количественный анализ используется в биологии, физиологии, медицине, биохимии, химии пищевых продуктов и т. д. Количественный анализ тесно связан с разведкой полезных ископаемых, с металлургией и химической технологией, с биологической и агрономической химией, с почвоведением и физиологией растений и др. новые проблемы перед количественным анализом ставят развивающееся народное хозяйство- промышленность и земледелие.

Количественный анализ широко используется в геологии, биологии, в медицине сельском хозяйстве и т.д. Не менее важное значение количественного анализа в производстве. Ни одно сырье, ни один выпускаемый продукт не обходиться без применения количественного анализа. Во всех заводах имеются аналитические лаборатории которые осуществляют постоянный контроль технологического процесса качества выпускаемой продукции и производства в целом. Такими проблемами, например, являются: разработка методов разделения и количественного определения «редких» или рассеянных элементов

(урана, титана, циркония, ванадия, молибдена, вольфрама и др); определение ничтожно малых количеств примесей некоторых элементов во многих металлах, от которых техника требует высокой чистоты.

Количественный анализ имеет большое значение для научных исследований

определения допустим, химической формулы неизвестного вещества необходимо определить процентное содержание каждого из входящих в его состав элементов.

Количественный анализ классифицируется на:

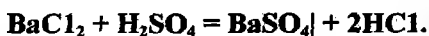
- *гравиметрические (весовые) методы;*
- *титриметрические (объемные) методы;*
- *физические методы;*
- *физико-химические методы анализа.*

В зависимости от необходимости в настоящее время используются все рассмотренные методы.

Гравиметрический анализ из всех перечисленных является наиболее трудоемким и длительным, но из-за высокой точности не потерял своего значения и в настоящее время.

Гравиметрическим анализом называют определение количества компонента (элемента или иона) по массе вещества, полученного в результате анализа. В методах этой группы определяемую часть анализируемого вещества выделяют в чистом виде или в виде соединения известного состава, массу которого определяют.

Например, чтобы определить количество бария в его соединениях, ион Ba^{2+} осаждают при помощи разбавленной серной кислоты:



Осадок $BaSO_4$ фильтруют, промывают, прокаливают и точно взвешивают. Зная массу осадка $BaSO_4$ и его формулу, вычисляют, сколько в нем содержится бария. Гравиметрический метод дает результаты высокой точности, но он очень трудоемок. Если нет необходимости особой точности применяют титриметрические методы анализа, которые не требуют сложного оборудования. Титриметрический анализ основан на точном измерении количества реактива, затраченного на реакцию с определяемым компонентом. Реактив берется в виде рас-

твора определенной концентрации *титрованный раствор*. Момент, когда реактив будет прибавлен в количестве, эквивалентном содержанию определяемого компонента, т. е. момент окончания реакции определяется различными способами. При титровании приливают количество реактива, эквивалентное количеству определяемого вещества. Зная объем и точную концентрацию раствора, пошедшего на реакцию с определяемым веществом, рассчитывают количество определяемого вещества.

Титриметрический анализ дает менее точные результаты, чем гравиметрический, но важным его преимуществом является большая скорость выполнения анализа. В зависимости от типа реакций, протекающих в процессе титрования, титриметрический анализ делят на три группы: методы кислотно-основного титрования, методы редоксиметрии и методы осаждения и комплексообразования. Наиболее перспективными во всех отношениях являются физико-химические (инструментальные) методы анализа. При помощи приборов достаточно точно, быстро и что наиболее важно - можно определять очень малые количества элементов сложных по составу объектах.

Теория ошибок

Существенную роль в количественном анализе имеют ошибки. Определен какой бы тщательностью проводились те или иные определения полученный результат, как правило, всегда отличается от действительного содержания, т.е. содержит некую ошибку, причем вероятность роста ошибок зависит от сложности объект - чем меньше содержание определяемого элемента.

По своему характеру ошибки подразделяются на:

- *систематические ошибки;*
- *случайные ошибки;*
- *грубые ошибки или промахи.*

Систематические ошибки - погрешности, происходящие от выбора методик, от приборов и реактивов и т.д., и влияют на результаты либо в сторону уменьшения, либо увеличения его. Систематические ошибки можно предусмотреть и устранить их, если внести соответствующие поправки - поправочные коэффициенты

Случайные ошибки – неопределенные по величине и знаку ошибки, в появлении которых не наблюдаются какие либо закономерности. Они могут быть вызваны изменением температуры, влажности воздуха, случайными потерями при взвешивании и т.д.

Случайные ошибки нельзя устранить введением, каких либо поправок, однако они могут быть значительно уменьшены при увеличении числа параллельных определений и взятие среднего результата из наиболее близких.

Грубые ошибки или промахи, вызываются неправильным расчетом разновесок, отсчета по шкале бюретки, значительных потерь при весовом анализе и т.д. Промахи отбрасываются при выводе среднего результата из серии параллельных определений.

Ошибки результатов анализа качественно выражают как *абсолютные ошибки* и *относительные ошибки* и обычно их выражают в процентах.

Абсолютная ошибка - эта разница между полученными и истинными результатами, умноженными на 100:

$$D_A = (a_{пол.} - a_{ист.}) \cdot 100\%$$

где, D_A – абсолютная ошибка.

$a_{пол.}$ – полученный экспериментальный результат $a_{ист.}$ – истинный результат.

Относительная ошибка – отношение абсолютной ошибки к истинному результату и тоже выражается в процентах:

$$D_O = \frac{a_{пол.} - a_{ист.}}{a_{ист.}} \cdot 100\%$$

Относительная ошибка более объективно выражает результаты анализа.

Если истинное значение определяемой величины неизвестно, то вместо него берут среднее арифметическое из проделанных определений и сравнивают с ним каждый из результатов. Полученные результаты называются отклонениями из среднего результата. По ним можно судить о точности результата, чем меньше величина отклонения, тем точнее полученные результаты. Для более точного выражение результатов в определении применяют обработку результатов анализа методом математической статистики.



ОСНОВЫ ГРАВИМЕТРИЧЕСКОГО АНАЛИЗА. МЕТОД ОТГОНКИ. МЕТОД ОСАЖДЕНИЯ В ГРАВИМЕТРИИ.

Этот метод основан на точном измерении массы определяемого компонента пробы, выделенных либо в элементарном виде, либо в виде соединений определённого состава.

Гравиметрический анализ подразделяется на 2 метода:

Метод отгонки – основан на измерении потери массы определяемого вещества после прокаливания летучих веществ. Этим методом определяют содержание кристаллизационной воды, CO_2 в карбонатах и т.д. Метод не универсален, как позволяет определять только легколетучие вещества. Даже в этом ограничении метод не утратил своего значения, т.к. является до сих пор самым точным в анализе органических соединений. Основанный на методе отгонки элементно-органический анализ служит контрольным анализом и по их данным калибруют приборы - хроматографы и др. и вычисляют поправочные коэффициенты.

Метод осаждения основан на взятии навески (точной массы) анализируемого вещества, перевода ее в раствор, осаждение действием осадителя, фильтрование осадка, прокаливание (высушивание) осадка и взвешивание. По массе осадка и его формуле рассчитывают содержание определяемого элемента или вещества.

Осадок, образованный действием осадителя называют *осаждаемой формой*. Для полного и количественного осаждения осаждаемая форма должна отвечать следующим требованиям:

- ❖ ПР осадка не должен превышать 10%, для полного осаждения, пробы;

- ❖ Желательно, чтобы осадки были крупнокристаллическими; они не адсорбируют примеси и легче фильтруются.

- ❖ Осаждаемая форма должна легко и полностью переходить в весовую форму, т.е. быстро и при сравнительно невысоких температурах.

- ❖ После прокаливания или высушивания осадка получается весовая форма. Она должна отвечать следующим требованиям:

❖ Весовая форма должна точно отвечать ее химической формуле, т.е. все расчеты будут основаны на формуле весовой формы.

❖ Достаточная химическая устойчивость, не должна быть гигроскопической поглощать газы, разлагаться и т.д.

❖ Содержание определяемого элемента и в осаждаемой и в весовой формах было как можно меньшим, тогда соответственно потери определяемого элемента будут малыми.

❖ Для выполнения этих требований необходимо правильно подобрать осадитель. При выборе осадителя дополнительно учитывают чтобы:

❖ осадитель был веществом легколетучим – его избыток улетучивается во время прокаливания и не дает дополнительной массы;

❖ осадитель был специфичным, т.е. осаждал только определяемый ион. Было показано, что осадок по возможности должен кристаллическим. Для этого необходимы соответствующие условия. Этапы гравиметрического анализа: Операции, которые необходимо выполнить входе гравиметрического анализа после растворение пробы, следующие

1. Подготовка раствора
2. осаждение
3. строение осадка
4. фильтрование
5. промывание осадка
6. высушивание или прокаливание
7. взвешивание
8. расчет содержание аналита

Условия осаждения кристаллических осадков

Здесь необходимо создать условия чтобы осадок выпал крупнокристаллическим. Для этого необходимо уменьшить число первичных кристаллов, т.е. избегать пересыщения путем повышения растворимости и понижения концентрации осаждаемого вещества.

❖ Вести осаждение из разбавленных растворов.

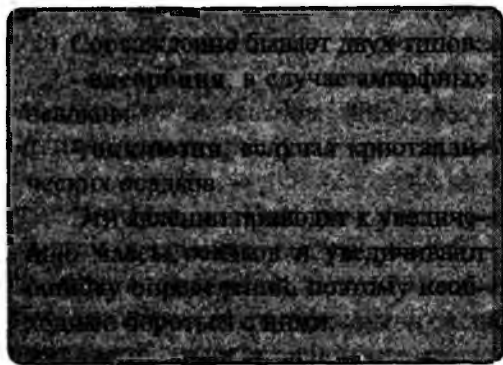
❖ Приливать осадитель медленно по каплям.

❖ Непрерывно перемешивать во избежания местных пересыщений

❖ Вести осаждение из горячих растворов.

❖ Осаждать в присутствии веществ, повышающих растворимость (разбавленных кислот).

❖ Осадок фильтровать только по истечению 3 часов, для медленного охлаждения и вызревания осадка.



В некоторых случаях по своей природе получают аморфные осадки. Они возникают при коагуляции коллоидных растворов. Поэтому необходимо создать условия для их коагуляции. Кроме того, аморфным осадкам свойственна адсорбция посторонних примесей, что влияет на

результаты анализа, значит необходимо создать условия, чтобы предотвратить это явление.

Условия осаждения аморфных осадков

❖ Вести осаждение из горячих растворов, чтобы избежать адсорбцию осаждают в присутствии электролита коагулянта, который нейтрализует заряд коллоидных частиц и приводит к слипанию частиц - к коагуляции.

❖ Вести осаждение из концентрированных растворов, чтобы ускорить процесс осаждения и избежать адсорбцию.

❖ Во избежание адсорбции фильтровать сразу в горячем виде.

При образовании осадков неизбежно явление соосаждения, т.е. загрязнение осадка примесями.

Адсорбция - это поверхностное поглощение мелкодисперсными частицами осадка. Этот процесс термодинамический, т.е. с повышением температуры повышается скорость движения частиц, их уже трудно адсорбировать. Чтобы не понизилась температура при фильтровании используют специальные нагреватели, куда вставляют воронку с фильтром и осадка, т.е. необходимо в точности соблюдать все численные условия образования аморфных осадков.

Если адсорбция все же произошла (изменение окраски осадка) то необходимо осадок на фильтре промывать горячим разбавленным раствором осадителя.

Окклюзия- это поглощение примесей внутрь кристаллов осадка. При неравномерном росте кристаллов образуются трещины, пустоты в кристаллах, которые заполняются примесями, кроме того мельчающие кристаллы слипаются, захватывая маточных раствор. Механический захват происходит при быстром росте кристаллов, при этом ионы «не успевают» образовывать правильную кристаллическую решетку и т.д.

Если при наблюдении всех условий осаждения кристаллических осадков всё же произошла окклюзия, то методом промывки, как в случае адсорбции удалить примеси нельзя. Остается растворить осадок и вновь осадить.

В качестве осадителей, наряду с неорганическими применяют и органические осадители, которые обладают рядом преимуществ:

- ❖ они образуют малорастворимые осадки, которые при промывании не растворяются;
- ❖ соосаждение происходит в меньшей степени;
- ❖ содержание определяемого элемента в осадке более низок, потому что молекулярная масса органического осадителя велика;
- ❖ образующиеся продукты окрашены, что позволяет определять калориметрически, т.е. по интенсивности окраски, при малых количествах определяемого вещества.

Недостаток органических осадителей, как и реагентов в качественном анализе и дефицитность, и дороговизна.

Гравиметрический анализ как указывалось выше длителен и трудоемок. Но из-за высокой точности и универсальности не утратил своего значения. В основном его применяют при необходимости высокоточных результатов. Но основное его значение – контрольный анализ, по которому калибруют аналитические приборы, т.е. по его результатам выводят поправочные коэффициенты.

Вопросы для самоподготовки

1. Основы и методы гравиметрического анализа.
2. Условия образования кристаллических осадков.
3. Условия осаждения аморфных осадков.
4. Требования к осаждаемой форме.
5. Требования к весовой форме.
6. Выбор осадителя.
7. Соосаждение. Адсорбция и способы устранения ее.
8. Окклюзия и меры борьбы с ней.

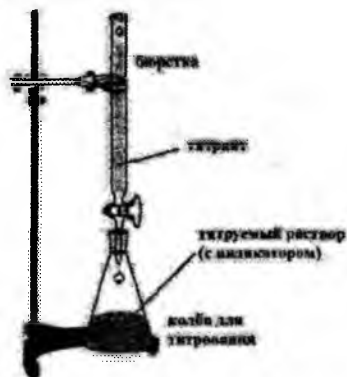


Глава XII.

ОБЪЕМНЫЙ (ТИТРИМЕТРИЧЕСКИЙ) АНАЛИЗ ТЕОРЕТИЧЕСКАЯ ЧАСТЬ

1. Принцип объемного (титриметрического) анализа

Гравиметрический (весовой) метод анализа является наиболее точным методом анализа, однако, он имеет недостаток, заключающийся в длительности определений. Результаты анализа получаются в лучшем случае через несколько часов, иногда анализ веществ заканчивается лишь на следующей день. Поэтому при химическом контроле того или иного технологического процесса результаты анализа должны быть получены своевременно, пока еще можно изменить течение процесса в целях предупреждения получения некачественного продукта. Своевременно полученный анализ дает возможность наилучшим образом направлять процесс и получать высококачественную продукцию.



Объемный (титриметрический) анализ в отношении скорости выполнения дает высокое преимущество по сравнению с гравиметрическим анализом. Ускорение определений достигается благодаря тому, что вместо взвешивания продукта реакции при титриметрическом анализе измеряют объем затрачиваемого на ее проведение раствора реагента, концентрация (или, как выражают, титром) которо-

го всего точно известна. Таким образом, в объемном (титриметрическом) анализе количественное определение химических веществ осуществляется чаще всего путем точного измерения объемов растворов двух веществ, вступающих между собой в реакцию.

В объемном титриметрическом анализе продукт реакции не выделяют и не взвешивают. Этот метод основан на точном измерении объема реактива, затраченного на реакцию с определяемым компонентом.

В объемном анализе используют так называемые рабочие титрованные растворы, концентрация, или, иначе говоря, титр которых точно известен. Эти растворы именуют *титрантами*.



Титром называют количество граммов растворенного вещества, содержащееся в 1 мл раствора. Например, если титр раствора соляной кислоты равен 0,002302, то это означает, что каждый миллилитр его содержит 0,002302 г HCl. Сам процесс постепенного проливания раствора-титранта к раствору анализируемого вещества называют титрованием. При титровании употребляют не избыток реактива, а количество его, химиче-

ски эквивалентное определяемому веществу, т. е. точно отвечающее уравнение реакции. Поэтому в ходе титрования необходимо установить момент окончания реакции или, как говорят, определить точку эквивалентности. Обычно ее устанавливают по изменению окраски индикатора (индикаторный способ), но иногда прибегают к измерению электропроводности или других свойств раствора (физико-химические способы). Достигнув точки эквивалентности, титрование прекращают. По затраченному объему титранта и его концентрации вычисляют результаты анализа. Предположим, что определяют содержание едкого натра в его растворе. Для этого отмеривают в коническую колбу точный объем анализируемого раствора (например, 10,00 мл) и приливают к нему из бюретки титрант - рабочий титрованный раствор соляной кислоты. Допустим, что титр соляной кислоты равен 0,002302 г/мл и до наступления точки эквивалентности ее

прилили 17,50 мл. Нетрудно вычислить по уравнению реакции, какому количеству едкого натра, находящегося в растворе, соответствует это количество кислоты.

Главное преимущество объемного анализа перед весовым состоит в быстроте определений. В весовом анализе выполнение реакции (т.е. осаждение) является только началом работы, за которым следует ряд длительных операций. В объемном анализе выполнением реакции (т.е. титрованием) определение, в сущности, и заканчивается.

Одно из наиболее существенных особенностей титриметрического анализа заключается в том, что при титровании употребляют не избыток реагента, а количество его точно отвечающее уравнению реакции и химически эквивалентное количеству определяемого вещества. Именно на эквивалентности основано вычисление результатов анализа. Отсюда следует, что при титровании необходимо достаточно точно установить момент наступления эквивалентности или, как говорят, фиксировать точку эквивалентности. Для титриметрического анализа можно применять только те реакции, которые протекают с достаточной скоростью. Точно фиксировать точку эквивалентности при медленно идущих реакциях крайне трудно или даже невозможно; раствор обязательно будет перетитрован. Кроме того, необходимо, чтобы прибавляемый титрованный раствор реагента расходовался исключительно на реакцию с определяемым веществом. Другим вычисление результатов анализа невозможным. Указанные требования к реакциям ограничивают область применения титриметрического анализа. Точность объемных определений приближается к точности весового анализа. Объемные определения часто применяют в техническом и сельскохозяйственном анализе. В объемном анализе широко используют химические реакции различных типов (обменные, окислительно-восстановительные и др.).

2. Методы объемного (титриметрического) анализа

По типу используемых химических реакций методы объемного анализа разделяют на три группы: 1) методы, основанные на реакциях обмена, 2) методы, основанные на реакциях окисления – восста-

новления и 3) методы, основанные на реакциях комплексообразования. К первой группе относят методы нейтрализации и осаждения, ко второй — различные окислительно — восстановительные методы, а к третьей — методы, использующие комплексообразование в растворах электролитов.

Метод нейтрализации (или насыщения) основан на реакции нейтрализации:



Метод позволяет определять в растворах не только концентрацию кислот или щелочей, но также и концентрацию гидролизующихся солей.

Для определения в растворах концентрации щелочей или солей, дающих при гидролизе щелочную реакцию, используют рабочие титрованные растворы кислот. Эти определения называют ацидиметрией (от латинского *acidum* — кислота). Концентрацию кислот или гидролитически кислых солей определяют с помощью рабочих титрованных растворов щелочей. Такие определения относятся к алкалометрии (от латинского *alkali* — щелочь).

Точку эквивалентности при нейтрализации определяют по изменению окраски индикаторов (лакмуса, метилового оранжевого, метилового красного, фенолфталеина).

Метод осаждения. Определяемый элемент, взаимодействуя с рабочим титрованным раствором, может осаждаться в виде какого-нибудь малорастворимого соединения. Последнее, изменяя свойства среды, позволяет тем или иным способом определить точку эквивалентности. Например, при объемном определении ионов Cl^- исследуемую жидкость титруют раствором нитрата серебра AgNO_3 в присутствии индикатора хромата калия K_2CrO_4 . Когда все ионы Cl^- будут связаны, малейший избыток AgNO_3 вызывает появление кирпично-красного осадка хромата серебра Ag_2CrO_4 . В этот момент титрование прекращают. Объемным методам осаждения дают названия в зависимости от того, что служит рабочим раствором при титровании. Например, если для этого используют раствор AgNO_3 , то метод

называют аргентометрией, если пользуются рабочим раствором роданида аммония NH_4SCN - роданидометрией и т. д.

Метод комплексообразования объединяем объемно-аналитические определения, основанные на образовании малоионизирующихся комплексных ионов (или молекул). С помощью этих методов определяют различные катионы (Mg_2^+ , Ca_2^+ , Zn_2^+ , Hg^{2+} , Al^{3+}) и анионы (CN^- , F^- , Cl^-), обладающие свойством вступать в реакции комплексообразования. В последнее время получили распространение методы анализа основанные на взаимодействии катионов с органическими реактивами - комплексонами.

Методы окисления - восстановления (оксидиметрия). Эти методы основаны на окислительно-восстановительных реакциях между анализируемым веществом и рабочим титрованным раствором.

Используют их для количественного определения в растворах различных восстановителей (Fe^{2+} , $\text{C}_2\text{O}_4^{2-}$, NO^{2-} и др.) или окислителей ($\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$, MnO_4^- , ClO_3^- , Fe^{3+} и др.). Названия отдельных оксидиметрических методов также происходят от наименований рабочих титрованных растворов. Наиболее распространены из них следующие.

Перманганатометрия. Рабочим титрованным раствором этого метода является перманганат калия KMnO_4 , играющий в реакциях роль окислителя.

Йодометрия. Метод основан на том, что свободный йод I_2 ведет себя в реакциях как окислитель, а ион I^- - как восстановитель. Индикатором служит раствор крахмала.

Хроматометрия. В основе ее лежат процессы окисления веществ рабочим титрованным раствором дихромата калия $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$.

Существуют и другие оксидиметрические методы. Так, бромометрия использует в качестве окислителя свободный бром Br_2 , броматометрия - бромат калия KBrO_3 , ванадатометрия - ванадат аммония NH_4VO_3 , цериметрия - соединения церия (IV), титанометрия - соли титана (III).

Методы окисления - восстановления проводят применяя следующие способы титрования.

- метод прямого титрования, в котором определяемый ион титруют раствором реагента (или наоборот);

- Метод замещения. Этот метод применяют тогда по тем или иным причинам трудно определить точки эквивалентности, например, при проведении анализа с неустойчивыми веществами и т.п.

- метод обратного титрования, т.е. проведение титрования по остатку. Этот метод применяют, когда нет подходящего индикатора или когда основная реакция протекает не очень быстро. Например, для определения CaCO_3 навеску вещества обрабатывают избытком титрованного раствора HCl :



Оставшуюся после реакции HCl титруют раствором щелочи и тем самым определяют ее количество, не вошедшее в реакцию с CaCO_3 . Зная взятое количество HCl рассчитывают содержание CaCO_3 в пробе.

Каким бы методом ни производилось объемно-аналитическое определение, всегда при этом необходимы: 1) рабочий титрованный раствор; 2) подходящий индикатор; 3) точное измерение объемов реагирующих веществ.

Рассмотрим концентрации рабочих титрованных растворов и способы измерения их объемов.

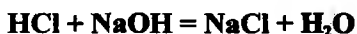
3. Концентрация рабочих титрованных растворов

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

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

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

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

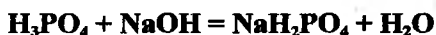


видно, что одна грамм-молекула HCl участвует в реакции одним грамм-ионом H^+ , взаимодействующим с ионом OH^- . Очевидно, в этом случае грамм-эквивалент HCl равен ее грамм-молекуле и составляет 36,46 г.

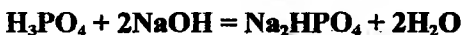
Однако грамм-эквиваленты кислот, оснований и солей зависят от течения реакций, в которых они участвуют. Для вычисления их пишут в каждом случае уравнение и определяют, сколько граммов вещества соответствует 1 грамм-атому (или грамм-иону) водорода в данной реакции.

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

Так, каждая молекула ортофосфорной кислоты H_3PO_4 , участвуя в реакции

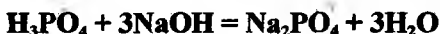


отдает только один ион H^+ и грамм-эквивалент ее равен грамм-молекуле (98,0 г). В реакции



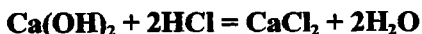
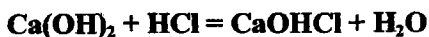
каждая грамм-молекула кислоты соответствует уже двум грамм-ионам водорода, поэтому грамм-эквивалент ее равен 1/2 грамм-молекулы, т. е. $98:2=49,0$ г.

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



Понятно, что в этой реакции грамм-молекула H_3PO_4 равноценна трем грамм-ионам H^+ и грамм-эквивалент кислоты равен 1/3 грамм-молекулы, т. е. $98:3=32,67$ г.

Таким образом, в отличие от грамм-молекулы грамм-эквивалент не представляет собой постоянного числа, но зависит от реакции, в которой данное вещество участвует. Грамм-эквиваленты оснований также зависят от характера реакции. Вычисляя грамм-эквивалент основания, обычно делят грамм-молекулу его на число ионов OH^- , участвующих в реакции, так как один грамм-ион OH^- эквивалентен одному грамм-иону H^+ . Поэтому исходя из уравнений



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

При вычислении грамм-эквивалентов солей в реакциях обмена обычно делят грамм-молекулу их на число ионов металла в молекуле и на его заряд. Однако это правило применяют опять-таки лишь с учетом поведения соли в реакции. Например, в реакции



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

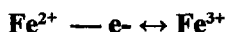


молекула K_2CO_3 равноценна одному иону H^+ и грамм-эквивалент равен грамм-молекуле K_2CO_3 . Следовательно, как отмечалось выше в отличие от грамм-молекулы, грамм-эквивалент кислоты, основания или соли не является постоянным числом, а зависит от реакции, в которой участвует вещество.

При окислительно - восстановительных процессах происходит перераспределение электронов между атомами или ионами участвующих в них веществ. Именно в первую очередь атомы (или ионы) восстановителя окисляются, т.е. теряют часть своих электронов, тогда как атомы (ионы) окислителя восстанавливаются, т.е. присоединяют эти электроны. Например, в реакции:



Восстановителем является FeSO_4 или, точнее Fe^{2+} - ионы, которые теряя по одному электрону, окисляются до Fe^{3+} - ионов:



Окислителем является KMnO_4 или, точнее, входящий в его состав MnO_4^- ионы, восстанавливающийся при реакции до Mn^{2+} согласно по схеме;



Поскольку электроны не могут существовать в растворе в свободном состоянии, атомы окислителя должны получить в общей сложности равно столько электронов, сколько их отдают атомы восстановителя.

4. Приготовленные и установленные растворы

Титрованные растворы могут быть получены разными способами. В зависимости от этого различают растворы приготовленные и установленные.

Приготовленные растворы. Навеску вещества, взятую на аналитических весах, переносят в мерную колбу определенной емкости, растворяют и доводят объем раствора водой до метки. В этом случае титр раствора T равен навеске (G , г), деленной на емкость колбы (V мл):

$$T = \frac{G}{V} \text{ г/мл}$$

Чтобы перейти к нормальности (N), достаточно титр раствора умножить на 1000 и разделить на грамм-эквивалент растворенного вещества Э :

$$N = \frac{T \cdot 1000}{\text{Э}}$$

Например, если навеску Na_2CO_3 в 0,5312 г растворили в мерной колбе емкостью 100 мл, то титр раствора равен

$$T = \frac{0.5312}{100} = 0.005312 \frac{\text{г}}{\text{мл}}$$

а нормальность раствора

$$N = \frac{0.005312 \cdot 1000}{53.0} = 0.1002$$

Растворы, содержащие 1 г экв вещества в 1 л называются нормальными. Следовательно, нормальность раствора показывает, сколько грамм-эквивалентов содержится в 1 л или сколько миллиграмм-эквивалентов его содержится в 1 мл раствора.

Титрованные растворы, полученные из точной навески вещества называют приготовленными.

Описанным способом готовят титрованные растворы только тех веществ, которые удовлетворяют определенным требованиям. Эти вещества должны быть химически чистыми, устойчивыми при хранении как в твердом виде, так и в растворе, состав их должен строго соответствовать определенной формуле. Соединения, удовлетворяющие этим требованиям, называют исходными веществами или нормальными для установки титра других рабочих растворов. Например, исходными веществами для установления титра растворов кислот служат гидролитически щелочные соли — бура $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$ и сода Na_2CO_3 . Титры (или нормальность) растворов щелочей устанавливают по таким исходным веществам как щавелевая $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ или янтарная $\text{H}_2\text{C}_4\text{H}_4\text{O}_4$ кислоты.

Растворением навески исходного вещества получают исходный раствор для установки титра рабочих растворов. Взвешивать на аналитических весах теоретически рассчитанное количество вещества не принято так как на это расходуется слишком много времени. Поэтому, приготовляя титрованный раствор из навески не стремятся получить строгую определенную нормальность (или титр). Вместо этого вычисляют поправку к нормальности раствора.

Допустим, что, приготовляя 100 мл 0,1 н. раствора, взяли навеску соды Na_2CO_3 в 0,5312. Теоретически рассчитанная навеска в этом случае должна быть равна 0,5300 г. Тогда поправочный коэффициент будет иметь следующую величину:

$$K = \frac{\text{практически взятая навеска}}{\text{теоретически рассчитанная навеска}} = \frac{0,5312}{0,5300} = 1,00226$$

Следовательно, приготовленный раствор в 1,00226 раза концентрированнее строго децинормального.

Поправочный коэффициент иначе называют фактором нормальности или просто поправкой к нормальности раствора. Пользуются

поправочными коэффициентами редко, главным образом в производственных лабораториях.

Установленные растворы. В качестве рабочих титрованных растворов чаще всего используют минеральные кислоты, щелочи, перманганат калия, тиосульфат натрия. Все эти вещества не удовлетворяют требованиям, предъявляемым к исходным веществам. Точные растворы их нельзя готовить из навески. Так, продажные минеральные кислоты (HCl , H_2SO_4) имеют непостоянный состав, а выделить их в чистом виде невозможно. Едкие щелочи (NaOH , KOH), поглощая двуокись углерода и влагу из воздуха, изменяют состав при хранении и даже при взвешивании. Наконец, концентрация перманганата калия KMnO_4 и тиосульфата натрия $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ изменяется уже при растворении, так как они взаимодействуют с примесями воды. Следовательно, содержание их в растворе не может точно соответствовать навеске. Поэтому приблизительные количества таких веществ растворяют в необходимом объеме воды и титруют раствором подходящего исходного вещества. По затраченным объемам и известной концентрации исходного раствора вычисляют нормальность и титр устанавливаемого. Так, нормальность раствора NaOH устанавливают по исходному раствору щавелевой кислоты, а нормальность соляной кислоты — по исходному раствору буры.

Растворы, титр которых находят не по точной навеске, а устанавливают по тому или иному исходному веществу, называют установленными.

Однако титры рабочих растворов устанавливают не только по исходным веществам. Например, титр соляной кислоты можно найти путем титрования ее раствором едкого натра, если нормальность последнего установлена по соответствующему исходному веществу. Затем, пользуясь соляной кислотой, можно установить нормальность раствора любой щелочи и других веществ. В сущности, любой исходный раствор дает возможность последовательно установить титры всех необходимых рабочих растворов. Этот метод очень удобен, так как при нем не требуется устанавливать титр каждого рабочего раствора по исходному веществу. Однако он менее точен, потому что при этом суммируются погрешности, допускаемые в процессе установки отдельных титров. Из этого вытекает, что приготовление исход-

ного титрованного раствора всегда требует особенной тщательности. Ведь точность титра исходного рабочего раствора определяет собой точность титров установленных по нему растворов, а следовательно, и точность объемного определения. Чтобы уменьшить эти погрешности, установку титра рабочего титрованного раствора производят по возможности в таких же условиях, какие будут при выполнении анализа. Например, результаты определения могут быть правильными, если неверно калиброванную пипетку использовали как при установке титра рабочего раствора, так и при самом анализе. Поэтому для установки титра и выполнения анализа следует пользоваться одной и той же мерной посудой. Иногда в практике технического и агрохимического анализа титрованные растворы готовят из фиксаналов, или стандарттитров. Фиксанал — это запаянная стеклянная ампула с количеством вещества, необходимым для приготовления 1 л точно 0,1 н. или 0,01 н. раствора. Промышленность выпускает фиксаналы с различными рабочими веществами как в виде растворов (серная и соляная кислоты, едкий натр и едкое кали), так и сухие (перманганат калия, карбонат или оксалат натрия и др.). В каждой коробке с фиксаналами имеется стеклянный боек и стеклянная палочка.

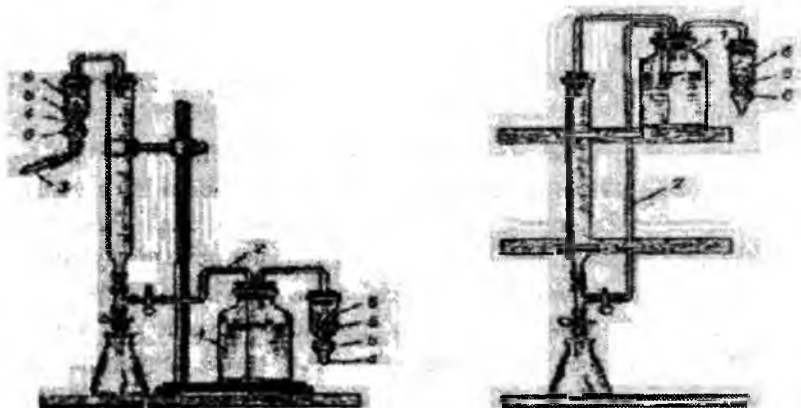


Рис. 4 Два способа соединения бюретки со склянкой, содержащей запасной рабочий раствор: 1 — склянка с раствором; 2 — сифон для переливания раствора в бюретку; 3 — трубка для засасывания раствора; 4 — трубка для натронной извести; 5 — натронная известь; 6 — вата

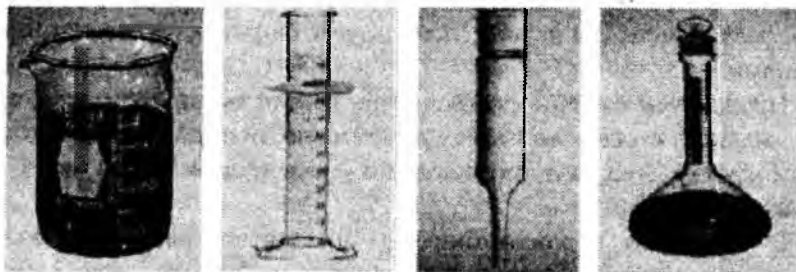
- состав вещества должен строго соответствовать формуле. Например, кристаллы гидраты должны содержать равно столько воды, сколько соответствует их формулам;

- вещество должно быть устойчивым при хранении а в твердом виде, и в растворе;

- желательна возможно большая величина грамм- эквивалента вещества, что позволяет увеличить точность установления нормальности (N) раствора.

Удовлетворяющие указанным требованиям вещества называются исходными или стандартными, так как пользуясь ими, устанавливаются титры всех остальных веществ.

Посуды для объемного анализа



Мензурка цилиндр микропипетка мерочная колба шприцовые пипетки:



5. Пользование измерительной посудой.

Основной единицей измерительных посуды (емкости) в метрической системе является литр. Тысячная доля метра называется миллилитром (мл).

Из измерительной посуды в объемном анализе наиболее употребительны бюретки, пипетки и мерные колбы, которые используют для точного отмеривания растворов. Рассмотрим основные правила пользования этой посудой.

Бюретки служат для отсчета объемов рабочего раствора, израсходованного на титрование. Большие деления нанесены на них через каждый миллилитр, а малые — через 0,1 мл. Наиболее употребительны бюретки с резиновым затвором (рис.). Для титрования растворами перманганата калия, йода или нитрата серебра, разрушающими резину, используют бюретки со стеклянными кранами.

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

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

Выполнение отсчета затрудняется тем, что жидкость в бюретке имеет вогнутый мениск. Поэтому глаз при отсчете следует держать точно на уровне жидкости. В противном случае, как показано на рис. 61, он будет сделан неправильно. Для лучшего наблюдения мениска позади бюретки помещают лист белой бумаги. Благодаря этому голубовато-зеленый мениск выступает яснее, а отсвет его, пунктирной линией, показанный на рис. выполнении отсчета, исчезает вовсе и не мешает

Особенно удобны бюретки, задняя стенка которых снабжена вертикальной цветной (обычно — синей) полосой на белом фоне. Отражаясь в мениске, она дает два сходящихся острия, которые значительно облегчают отсчет объема (рис.). Производя титрование, соблюдают следующие правила:

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

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

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

Рекомендуется расходовать на титрование примерно 20—30 мл раствора. Объемы его меньше 10 мл измеряются с малой точностью, а ошибка хотя бы в $\pm 0,02$ мл составляет уже

$$\frac{0,02 \cdot 100}{10} = 0,2\%$$

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

Пипетками отмеривают и переносят определенные объемы жидкости из одного сосуда в другой. Обыкновенная пипетка имеет вид стеклянной трубки с цилиндрическим расширением посередине. Иногда применяют также измерительные пипетки, которые, подобно бюреткам, снабжены градуировкой (рис. 44). Перед употреблением пипетку моют обычным способом, промывают дистиллированной водой и обязательно ополаскивают тем же раствором, который будут отмеривать. Иначе оставшаяся в пипетке вода разбавит отмериваемый для титрования раствор и концентрация его изменится.

Опоражнивают пипетку всегда одним и тем же способом; наполненную пипетку переносят в колбу для титрования и, держа почти вертикально, прислоняют к стенке (рис. 5). Открыв верхнее отверстие,

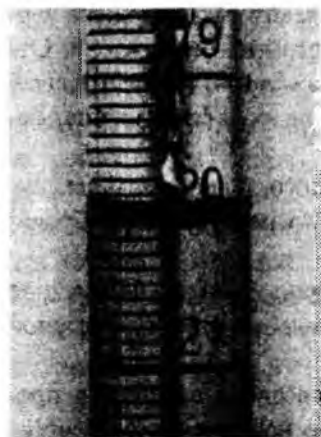


Рис.5 Отсчет по бюретки с цветной полосой правильный отсчет

дают раствору стечь, ждут еще примерно 15 сек и вынимают пипетку. Нив коем случае не следует выдувать или вытряхивать последние капли жидкости из пипетки. При калибровании пипетки метку наносят с учетом того, что при свободном истечении жидкости немного ее остается на стенках. Время истечения жидкости из пипетки не должно быть слишком малым. У хороших пипеток емкостью 25—50 мл диаметр нижнего отверстия таков, что обеспечивает вытекание жидкости не менее чем за 30 сек.

В мерных колбах. Приготавливают титрованные или анализируемые растворы. Обычно навеску вещества количественно переносят в мерную колбу, растворяют и разбавляют водой до определенного объема, ограниченного круговой меткой (чертой) на горлышке. Чаще других употребляют колбы емкостью 100, 250, 500 и 1000 мл.

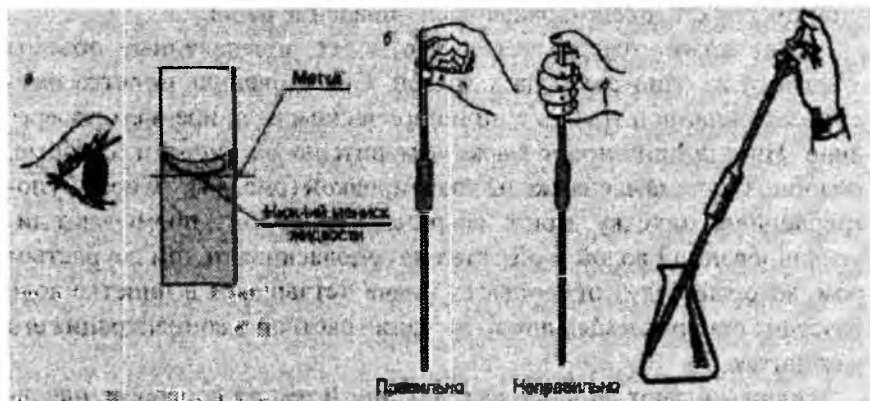


Рис. 6 Выливание раствора из пипетки

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

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

Проверка емкости мерной посуды. Калибрование мерной посуды производится на заводе. Разумеется, при этом допускается некоторая ошибка, максимальная величина которой предусмотрена техническими условиями. Например, погрешность калибровки пипетки емкостью 10 мл может составлять $\pm 0,02$ мл. Это значит, что действительная емкость пипетки колеблется от 9,98 до 10,02 мл. Использование пипеток с такой погрешностью калибровки дает ошибку определения около 0,2%.

Чтобы избежать ошибок при измерении объемов жидкостей, нужно проверять емкость мерной посуды.

Емкость сосуда проверяют путем взвешивания вмещаемой им воды. Известно, что при 4°C и взвешивании в пустоте 1 мл воды имеет массу ровно 1 г. Однако воду приходится взвешивать не при 4°C , а при комнатной температуре и не в пустоте, а на воздухе. Поэтому, строго говоря, в результате взвешивания следует внести поправки на изменение плотности воды и емкости сосуда при разных температурах, а также на потерю массы тела в воздухе. Но обычно учитывают только изменение плотности воды, имеющее наибольшее значение.

Проверяя емкость мерной колбы, ее тщательно моют, высушивают и взвешивают на теххимических весах с точностью до 0,01 г. Наполняют колбу дистиллированной водой точно до метки, снова взвешивают на тех же весах и по разности находят массу воды в колбе. Затем измеряют температуру воды и, пользуясь таблицей ее плотности (см. приложение VIII), вычисляют истинную емкость

колбы. Например: масса воды в мерной колбе емкостью 250 мл составила 250,06 г; вода имела температуру 18° С, при которой плотность ее равна 0,99756 г/см³. Тогда истинная емкость составляет $250,06:0,99756 = 250,76$ мл. Емкость бюретки проверяют следующим образом. Тщательно вымытую бюретку наполняют до нулевого деления водой, температура которой предварительно измерена. Берут бюкс и взвешивают его (с точностью до 0,001 е) сначала пустой, а затем — после каждых 5 мл воды, прилитых в него из бюретки. Массу каждых 5 мл воды делят на ее плотность при данной температуре и таким образом вычисляют истинную емкость определенной части бюретки. В табл. 32 приводятся примерные результаты проверки бюретки емкостью 25 мл (масса пустого бюкса 34,802 г; температура воды 18° С, плотность воды при этой температуре 0,99756 г/см³). Разумеется, воду взвешивают в закрытом бюксе. Содержимое ампулы количественно переносят в мерную колбу емкостью 1 л и доводят водой до метки. Для этого в горло колбы вставляют воронку и вкладывают стеклянный боек, о который и разбивается дно ампулы. Затем стеклянной палочкой пробивают отверстие в верхней части ампулы и дают содержимому ее полностью вытечь или высыпаться в колбу. Через образовавшееся отверстие ампулу тщательно ополаскивают водой из промывалки. После этого обмывают воронку, убирают ее и доводят объем раствора в колбе водой до метки. При правильном хранении рабочие титрованные растворы служат несколько месяцев, не изменяя своей концентрации. Особенно тщательной защиты от двуокиси углерода воздуха требуют растворы щелочей. Слянки, в которых хранятся рабочие растворы, обычно соединяют с бюреткой посредством сифона.

Это позволяет наполнять бюретку, не загрязняя раствора.

По выше описанном способе можно приготовить титрованные растворы только тех веществ, которые удовлетворяют требованиям, приведенным ниже:

- вещество должно быть химически чистом, т.е. не должно содержать посторонних примесей в таких количествах, которые могут повлиять на точность анализов (не более 0,05: 1,1 %);

Результаты проверки емкости бюретки

Налито в бюкс воды из бюрет - v , мл	Масса бюкса с водой m , г	Масса прили- того объема воды ($m-34.802$)	Истинный объем данной части бюретки $v_1 = \frac{m-34.802}{0.99756}$	Поправка для данной части бюретки $\Delta v = (v_1 - v)$, мл
0	—	—	—	—
5	39,814	5,012	5,03	+0,03
10	44,744	9,942	9,97	-0,03
15	49,792	14,990	15,02	+0,02
20	54,706	19,904	19,95	-0,05
25	59,700	24,898	24,95	-0,05

Чтобы проверить емкость пипетки, наполняют ее водой до черты, выливают воду в бюкс, предварительно взвешенный с точностью до 0,001 г, снова взвешивают бюкс и вычисляют поправку так же, как при проверке емкости мерной колбы. Например, оказалось, что пипетка емкостью 25 мл вмещает 24,920 г воды.

Последняя имеет температуру 17° С и плотность 0,99774 г/см³. Следовательно, истинная емкость пипетки равна 24,920 : 0,99774 = 24,98 мл.

6. Точность объемно-аналитических определений

Операции объемного анализа выполняются с некоторыми, хотя и сравнительно небольшими, ошибками. Считают, что всякое объемно-аналитическое определение включает в себя:

1) ошибку титра рабочего раствора

и

2) ошибку титрования анализируемого вещества. Первая зависит от точности взвешивания исходного вещества и правильности измерения объема раствора. Вторая определяется точностью титрования, т. е. правильностью определения точки эквивалентности с помощью индикатора. Например, если капля рабочего раствора, при-

бавляемая к исследуемой жидкости, имеет слишком большой объем, то этим создается вероятность добавить не строго эквивалентное, а большее количество вещества.

Выполняя объемные определения, стремятся к тому, чтобы точность их достигала 0,1%. Естественно, что для этого каждая отдельная операция анализа должна быть выполнена с не меньшей точностью.

Ошибки объемного анализа подразделяют на систематические и случайные. Обычно систематические ошибки очень невелики. Причины их будут рассмотрены далее при описании отдельных методов; здесь же ограничимся только одним примером. Пусть вблизи эквивалентной точки оставалось недотитрованным такое количество вещества, на которое необходимо израсходовать только 0,01 мл рабочего раствора. Но объем прибавляемой из бюретки капли был равен 0,06 мл и добавление ее вызвало избыток рабочего раствора в $0,06 - 0,01 = 0,05$ мл. Если при этом на все титрование было израсходовано 25,00 мл рабочего раствора, то избыток в 0,05 мл составляет 0,2%. Очевидно, что в рассматриваемом случае точность окончательного результата анализа уже не может стать выше 0,2%. Поэтому при выполнении объемных определений стремятся, чтобы объем вытекающих из бюретки капель был возможно меньшим.

Когда исследуемое вещество титруют в тех же условиях, в каких устанавливался титр рабочего раствора, ошибки, допущенные при этих операциях, могут оказаться приблизительно одинаковыми, но противоположными по знаку. В таком случае систематические ошибки взаимно компенсируют друг друга.

На результат анализа могут оказывать влияние и случайные ошибки. Чтобы устранить их, объемное определение повторяют несколько раз и берут среднее из них. Однако, вычисляя средний результат, допускают отклонения не более 0,3%. Результаты определений, отличающиеся на большую величину, отбрасывают при вычислении среднего арифметического. Например, если в четырех определениях нормальности раствора NaOH были получены величины 0,1134, 0,1135; 0,1142 и 0,1136, то число 0,1142 отбрасывают: оно отличается от наименьшего числа 0,1134 на 0,8%. Из остальных величин берут среднее арифметическое.

Нельзя удовлетворяться и недостаточно близкими результатами титрований. С другой стороны, не следует добиваться недостижимой сходимости результатов титрования.

Абсолютная ошибка. Разность между полученным результатом и истинным (или наиболее достоверным) значением определяемой величины, выраженная в абсолютных величинах, называется абсолютной ошибкой. Допустим, что в кристаллическом хлориде бария было найдено 14,70%. Кристаллизационной воды. Из молекулярной формулы $\text{BaCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ легко вычислить, что в действительности хлорид бария должен содержать 14,75% кристаллизационной воды. Следовательно, абсолютная ошибка определение (D) равна:

$$D = 14,70 - 14,75 = - 0,05\%$$

Относительная ошибка. Отношение абсолютной ошибки к истинному значению определяемой величины называется относительной ошибкой. Чаще всего ее выражают в процентах, умножая указанное отношение на 100. Например, в рассматриваемом случае относительная ошибка ($D_{\text{отн}}$) равна:

$$D_{\text{отн}} \frac{0,05}{14,75} \cdot 100 = - 0,34\%$$

Исходя из этого задачей определения точности объемно – аналитического измерения (анализа) является нахождение наиболее вероятного значения определяемой величины, и оценка точности полученного результате.

Ошибки количественных определений, как и при любых других измерениях, можно выражать различно. По способу выражения они разделяются на абсолютные и относительные. В большинстве случаев интерес представляет не абсолютная, а относительная ошибка определения.

7. Вычисления в объемном анализе

Расчеты, связанные с приготовлением растворов, а также с переходом от одних способов выражения концентрации к другим, рассматривались в курсе неорганической химии. Поэтому остановимся бо-

лее подробно только на вычислениях, непосредственно относящихся к объемному анализу.

В основе этих вычислений лежит следующий принцип. Вещества реагируют друг с другом всегда в эквивалентных количествах. Так, на титрование, производимое до точки эквивалентности, всегда расходуются одинаковые количества грамм-эквивалентов кислоты и основания. Следовательно, при одинаковой нормальности растворов реагирующих веществ реакции идут между их равными объемами. Например, на титрование 10 мл 0,1 н. раствора всякой кислоты расходуется такой же объем 0,1 н. раствора любой щелочи. Поэтому использование в объемном анализе нормальных растворов создает большие удобства.

Вычисление концентрации приготовленных растворов. Выше было показано, что титр приготовленных растворов вычисляют делением навески исходного вещества на объем полученного раствора. Чтобы перейти к нормальности, титр приготовленного раствора умножают на 1000, т. е. находят массу растворенного вещества, содержащуюся в 1 л раствора. Последнюю делят на величину грамм-эквивалента вещества и получают нормальность раствора.

$$V = \frac{T_{\text{раствора}}}{T_{1\text{н. Раствора}}}$$

Например, если титр приготовленного раствора соды Na_2CO_3 равен 0,005312 г/мл, а титр 1 н. раствора соды составляет 53,0 ; $1000 = 0,05300$ г/мл, то

$$N_{\text{Na}_2\text{CO}_3} = \frac{0.005312}{0.05300} = 0.1002$$

Нормальность можно представить как отношение титра данного раствора к титру одно нормального раствора:

Наоборот, зная нормальность раствора легко рассчитать и титр его по формуле

$$T = NT_{1\text{н.раствора}}$$

в рассматриваемом примере

$$T_{\text{Na}_2\text{CO}_3} = 0,1002 \cdot 0,05300 = 0,00312 \text{ г/мл.}$$

Вычисление концентрации установленных растворов. Приготавливают определенный объем раствора с приблизительной нормальностью. Затем устанавливают точную нормальность его по результатам титрования.

Пример. Необходимо приготовить 500 мл приблизительно 0,1 н. раствора H_2SO_4 из кислоты плотностью 1,84 г/см³ (при 20° С) и установить точную нормальность по рабочему раствору NaOH.

Решение. При полной нейтрализации серной кислоты грамм-эквивалент ее равен $98,04 : 2 = 49,02$ г. Поэтому количество граммов чистой H_2SO_4 , необходимое для приготовления 0,5 л \approx 0,1 н раствора, можно вычислить следующим образом:

$$Q_{H_2SO_4} = \text{ЭNV} = 49,02 \cdot 0,1 \cdot 0,5 = 2,45 \text{ г.}$$

Из приложения IX видно, что серная кислота плотностью 1,84 г/см³ имеет концентрацию 96,0%. Легко вычислить в каком количестве этой кислоты содержатся 2,45 г чистой H_2SO_4 :

100г 96%-ной кислоты содержат 96г. H_2SO_4 .

$$X \text{ г} - 2,45\text{г. } H_2SO_4.$$

$$X = \frac{100 \cdot 2,45}{96} = 2,55 \text{ г.}$$

Но серную кислоту не взвешивают, а отмеривают по объему. Чтобы перейти от массы к объему кислоты, пользуются формулой

$$V = \frac{G}{d} = \frac{2,55}{1,84} = 1,39 \text{ мл.}$$

Таким образом, для приготовления 500 мл приблизительно 0,1 н. раствора H_2SO_4 нужно отмерить мерным цилиндром (или градуированной пробиркой) 1,39 мл концентрированной серной кислоты (пл. 1,84 г/см³), растворить и довести водой до объема 500 мл.

Действительную нормальность этого раствора еще нужно установить по исходному веществу (Na_2CO_3 , $Na_2B_4O_7 \cdot 10H_2O$) или по точному раствору едкого натра путем титрования

При одинаковых нормальностях растворы взаимодействуют равными объемами, без остатка. Если же концентрации различны, то затрачиваемые на титрование объемы растворов обратно пропорцио-

нальны их нормальностям. Обозначив объемы обоих растворов через V_1 и V_2 , а нормальности — через N_1 , и N_2 , получим

$$\frac{V_1}{V} = \frac{N_2}{N_1}$$

Следовательно, произведение нормальности на объем раствора есть величина постоянная для обоих реагирующих веществ:

$$N_1 V_1 = N_2 V_2$$

Пользуясь этим уравнением, вычисляют нормальности растворов по результатам титрования, допустим, что нормальность серной кислоты устанавливали по титрованному раствору щелочи. При этом на 10,00 мл 0,1234 н. раствора NaOH израсходовали в среднем 11,25 мл кислоты. Тогда можно написать:

$$N_{H_2SO_4} \cdot 11.25 = 0.1234 \cdot 10.00$$

или
$$N_{H_2SO_4} = \frac{0.1234 \cdot 10.00}{11.25} = 0.1097$$

Вычисление результатов объемных определений. Результаты анализа вычисляют различно, в зависимости от того, выполняют ли титрование методом пипетирования или методом отдельных навесок.

Метод пипетирования состоит в том, что навеску анализируемого вещества растворяют в мерной колбе, доводят объем водой до метки и берут для титрования определенные («аликвотные») порции раствора с помощью пипетки. По методу отдельных навесок каждую навеску анализируемого вещества растворяют в произвольном объеме воды и титруют весь полученный раствор.

1. Вычисление результатов при титровании по методу пипетирования. При этом широко используют приведенное выше уравнение

$$N_1 V_1 = N_2 V_2$$

Пример. В мерную колбу емкостью 100 мл перенесли 0,6504 г продажной щавелевой кислоты, растворили и довели объем раствора водой до метки Пипеткой брали по 10,00 мл полученного раствора и титровали 0,1026 н. раствором NaOH, расход которого в среднем составлял 9,85 мл определить процентное содержание $H_2C_2O_4 \cdot 2H_2O$ в продажной щавелевой кислоте

Решение. Вычисляют нормальность раствора щавелевой кислоты;

$$N_{H_2C_2O_4} \cdot 10,00 = 0,1026 \cdot 9,85$$

$$N_{H_2C_2O_4} = \frac{0,1026 \cdot 9,85}{10,00} = 0,1011$$

Затем находят содержание $H_2C_2O_4 \cdot 2H_2O$ в 0,1 л раствора. При этом исходят из того, что щавелевая кислота превращается в среднюю соль $Na_2C_2O_4$ и, следовательно, грамм-эквивалент ее равен 1/2 грамм-молекулы, т.е. $126,06:2 = 63,03$ г. Поэтому

$$Q = N_{эkv} = 0,1011 \cdot 63,03 \cdot 0,1 = 0,6372 \text{ г}$$

Наконец, вычисляют содержание $H_2C_2O_4 \cdot 2H_2O$ в процентах:

$$0,6504 \text{ г} — 100 \%$$

$$0,6372 \text{ г} — x \%$$

$$X = \frac{0,6372 \cdot 100}{0,6504} = 97,97 \%$$

2. Вычисление результатов при титровании методом отдельных навесок. В этом случае уравнение $N_1V_1 = N_2V_2$ не может быть использовано, так как навеску анализируемого вещества растворяют в произвольном объеме воды. Вычисление производят исходя из того, что при титровании вещества взаимодействуют эквивалентными количествами. Пример. Каково процентное содержание $H_2C_2O_4 \cdot 2H_2O$ в образце щавелевой кислоты если на титрование 0,1500 г его пошло 25,60 мл 0,09002 н раствора едкого натра?

Решение. Вычисляют, сколько грамм-эквивалентов NaOH содержалось в 25,60 мл раствора и участвовало в реакции:

1000 мл раствора NaOH содержит 0,09002 г-эkv NaOH

25,60 мл - NaOH - г-эkv NaOH

$$X = \frac{25,60 \cdot 100}{0,6504} = 0,002305 \text{ г} — \text{эkv NaOH}$$

Но при титровании 1 г-эkv вещества взаимодействует с 1 г-эkv другого. А это означает, что в реакции участвовало также 0,002305 г-эkv $H_2C_2O_4 \cdot 2H_2O$

Грамм-эквивалент щавелевой кислоты равен 63,03 г. Следовательно, анализируемый раствор содержит $0,002305 \cdot 63,03 = 0,1453$ г $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$. В процентах это составляет:

0,1500 г образца — 100 %

0,1453 г $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4$ — x %

$$X = \frac{0,1453 \cdot 100}{0,1500}$$

3. Вычисление результатов при выражении концентраций растворов через титр. Этот более длительный и менее удобный способ в настоящее время почти не применяют.

Вопросы для самоподготовки

1. В чем состоят отличия объемного анализа от весового?
2. Что такое точка эквивалентности, как ее определяют?
3. Перечислите методы объемного анализа
4. Чему равны грамм-эквиваленты H_2SO_4 , H_2SO_3 , $\text{Mg}(\text{OH})_2$ и $\text{Ba}(\text{OH})_2$ в реакциях полной нейтрализации и в реакциях неполной нейтрализации?
5. Что такое титр раствора? Сколько граммов HNO_3 содержится в 500 мл раствора если титр его равен 0,006300 г/мл?

Ответ: 3,15 г

6. Титр раствора HCl равен 0,003592 г/мл. Вычислите его нормальность

Ответ: 0,09858 н

7. Имеется 0,1205 н раствор H_2SO_4 . Определите его титр

Ответ: 0,00590 г/мл

8. На титрование 20,00 мл раствора HNO_3 затрачено 15,00 мл 0,1200 н. раствора NaOH . Вычислите нормальность, титр и количество HNO_3 в 250 мл раствора

Ответ: N = 0,09000; T = 0,005672 г/мл; Q = 1,418 г

9. Какой объем 0,1500 н раствора NaOH пойдет на титрование:
а) 21,00 мл 0,1133 н раствора HCl ; б) 21,00 мл раствора HCl с титром 0,003810?

Ответ: а) 15,85 мл; б) 14,63 мл.

10. Какова нормальность раствора $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, полученного растворением 1.7334 г ее в мерной колбе емкостью 250 мл?

Ответ: 0,1100 н

11. Что такое приготовленные и установленные растворы? Каковы требования, предъявляемые к исходным веществам для установки нормальности растворов?

12. Почему, устанавливая титр рабочего раствора, пользуются той же мерной посудой, что и при выполнении самого определения?

13. Как выполняют определения методом пипетирования и методом отдельных навесок?

14. Сколько процентов карбоната натрия Na_2CO_3 содержит образец загрязненной соды, если на нейтрализацию навески ее в 0.2648 г израсходовано 24,45 мл 0,1970 н, HCl ?

Ответ: 96,50%.

15. Какой смысл заключен в выражениях $\text{T}_{\text{HCl}}/\text{N}_2\text{CO}_3$ и $\text{T}_{\text{Na}_2\text{CO}_3}/\text{HCl}$ в граммах каких веществ выражен каждый из этих титров?



Глава XIII.

МЕТОД НЕЙТРАЛИЗАЦИИ (НАСЫЩЕНИЯ) МЕТОДЫ ОБЪЕМНОГО АНАЛИЗА, ОСНОВАННЫЕ НА РЕАКЦИЯХ ОБМЕНА ТЕОРЕТИЧЕСКАЯ ЧАСТЬ

§ 1. Сущность метода нейтрализации

В основе метода нейтрализации лежит взаимодействие катионов H^+ с анионами OH^- с образованием слабо диссоциирующих молекул воды (стр. 286).

С помощью этого метода, пользуясь рабочими титрованными растворами щелочей, определяют количество или концентрацию кислот: HCl , H_2SO_4 , H_3PO_4 , $H_2C_2O_4$. Или с помощью рабочих растворов кислот находят концентрацию щелочей: $NaOH$, KOH , $Ca(OH)_2$, $Ba(OH)_2$. Метод пригоден также для определения гидролитически кислых и щелочных солей (Na_2CO_3 , NH_4Cl и т. п.).

Для этого отбора предварительной пробы в присутствии кислот и оснований проводят следующим образом:

- Каплю раствора пробы стеклянной палочкой наносят на полоску индикаторной бумаги, пропитанной универсальным индикатором (универсальный индикатор-смесь нескольких индикаторов, работающих на всю шкалу $pH = 0 \div 14$). Появившуюся окраску сравнивают со специальной шкалой, приложенной к коробочке с индикаторной бумагой. Сравнение позволяет судить о значении pH . Для кислот характерны значения $pH < 9,6$, для оснований $pH > 10$,

для нейтральных растворов $\text{pH} = 7$, для воды $\text{pH} = 6,5$ (за счет уголекислоты из воздуха). Более точное измерение pH производят с помощью pH -метра.

Титриметрические методы определения кислот и оснований осуществляют в следующем порядке:

- В водных растворах кислоты титруют стандартным раствором раствором NaOH или KOH 0,1 или 0,01 М в зависимости от концентрации кислоты в пробе. Титрант стандартизуется по х.ч. щавелевой кислоте $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, хранится в склянке, снабженной хлоркальциевой трубкой для предохранения от CO_2 воздуха.

Титруют из бюретки объемом 10 (25) мл со стеклянным краном (лучше тефлоновым, так как стекло разъедается, резина портится). Индикация эквивалентного соотношения возможно потенциометрическим методом со стеклянным электродом, кондуктометрическим методом или визуально по индикатору. Точно эквивалентности находится по скачку титрования. Для титрования сильных кислот можно взять любой индикатор, изменяющий окраску в интервале $\text{pH} = 4 \div 10$ (при $c = 0,1 \text{ M}$), $\text{pH} = 5 \div 9$ (при $c = 10^{-2} \text{ M}$). Для слабых кислот с $\text{pK}_a < 7$ подбирается индикатор, окраска которого изменяется в пределах $\text{pK}_a \pm 2$. По объему титронга при эквивалентном соотношении $V_{\text{экв}}$ можно вычислить количество определяемого компонента. Эквивалент HCl и эквивалент NaOH равны одному моль каждого из веществ. Фактор эквивалентности равен единице. При эквимольном соотношении

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

Если на анализе взяли 10,00 мл. HCl , а на титрование ушло 20,00 мл 0,10М раствора NaOH , то количество кислоты

$$C(\text{HCl}) = \frac{0,10 \cdot 20}{10} = 0,20 \text{ моль/л}$$

В пересчете на массу

$$C(\text{HCl}) = 0,20 \cdot 36,47 \cdot 10^{-3} = 7,294 \cdot 10^{-3} \text{ г/л} = 7,294 \text{ мг/мл.}$$

Поскольку реакция нейтрализации не сопровождается каким-нибудь внешним эффектом, например, изменением окраски раствора, точку эквивалентности определяют с помощью индикаторов. Но обычно индикаторы изменяют окраску не строго в точке

эквивалентности, а с некоторым отклонением от нее. Поэтому даже при правильном выборе индикатора допускается погрешность, называемая индикаторной ошибкой титрования. Неправильный выбор индикатора может совершенно исказить результаты анализа. Рассмотрим теорию индикаторов и правила их выбора при различных случаях титрования

2. Индикаторы в методе нейтрализации (индикаторы pH)

При определениях по методу нейтрализации наиболее употребительны индикаторы метиловый оранжевый, метиловый красный, лакмус и фенолфталеин.

Поведение их вполне удовлетворительно объясняет ионная теория индикаторов, предложенная Освальдом в 1894 г.

Согласно этой теории индикаторы являются слабыми органическими кислотами (или слабыми основаниями), у которых недиссоциированные молекулы и образуемые ими ионы имеют различную окраску. Поэтому они носят общее название кислотно-основных индикаторов.

Индикаторы, обладающие свойством присоединять протоны, называют основными индикаторами и обозначают через IndOH, где Ind⁺ – катион индикатора. Такие индикаторы диссоциируют по схеме:

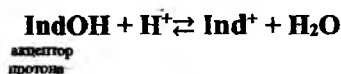


Таблица № 9

Окраска некоторых индикаторов

Индикатор	Окраска недиссоциированных молекул	Окраска анионов
Метиловый оранжевый	Красная	Желтая
Метиловый красный	»	»
Лакмус	»	Синяя
Фенолфталеин	Бесцветная	Малиновая

При помощи этих метода проводятся ряд других определений, например, определение некоторых солей, имеющих, подобно Na_2CO_3 и $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7$ сильнощелочную реакцию вследствие гидролиза и потому титрующихся кислотами, определение жесткости воды, определение солей аммония определение азота в органических соединениях и т.д.

Из курса качественного анализа Вы убедились том, что всякий водный раствор, независимо от его реакции, вследствие ионизации воды содержат H^+ и OH^- ионы. При температуре 25°C (298K) во всяком водном растворе ионное произведение воды равна :

$$[\text{H}^+] \cdot [\text{OH}^-] = K_{\text{H}_2\text{O}} = 10^{-14}$$

При возвышении температуры величина $K_{\text{H}_2\text{O}}$ быстро возрастает (данные таблицы № 10).

Таблица № 10

Температура $^\circ\text{C}$	$K_{\text{H}_2\text{O}} = 10^{-14}$	$[\text{H}^+] \cdot [\text{OH}^-]$	Температура $^\circ\text{C}$	$K_{\text{H}_2\text{O}} = 10^{-14}$	$[\text{H}^+] \cdot [\text{OH}^-]$
0	0,11	$0,33 \cdot 10^{-7}$	40	2,95	$1,7 \cdot 10^{-7}$
10	0,30	$0,54 \cdot 10^{-7}$	50	5,50	$2,34 \cdot 10^{-7}$
20	0,690	$0,83 \cdot 10^{-7}$	60	9,55	$3,09 \cdot 10^{-7}$
25	1,00	$1,00 \cdot 10^{-7}$	80	25,10	$5,01 \cdot 10^{-7}$
30	1,48	$1,20 \cdot 10^{-7}$	100	55,0	$7,41 \cdot 10^{-7}$

Вместо величин концентраций H^+ и OH^- ионов для характеристики реакции растворов удобнее пользоваться их отрицательными логарифмами, называемыми водородным и гидроксильным показателями – рН и рОН. Таким образом

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

$$\text{pOH} = -\lg a_{\text{OH}^-} \text{ или } \text{pOH} = -\lg [\text{OH}^-]$$

где a – активность ионов.

Сумма значений рН и рОН равен $\text{pH} + \text{pOH} = 14$.

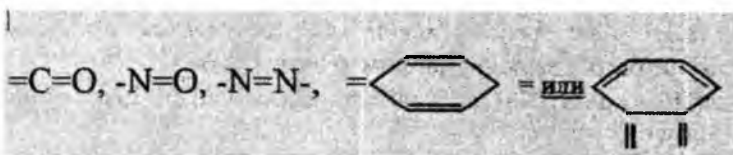
При каком – то определенном значении рН достигается точка эквивалентности и прибавление щелочи должно быть прекращено. Величина рН в точке эквивалентности зависит от природы реагирующих веществ (кислоты и основания) и от их концентраций. Индикаторы, проявляющие свойство отдавать свои протоны, называют кислотными индикаторами и обозначают через HInd. Молекула такого индикатора играет роль донора протона, т. е. дает при диссоциации катион H^+ и анион Ind^- .

В табл.10 указана окраска недиссоциированных молекул и анионов некоторых индикаторов, проявляющих кислотные свойства.

Если обозначить молекулы фенолфталеина через HInd, а анионы его – через Ind^- , то уравнение диссоциации будет иметь вид:

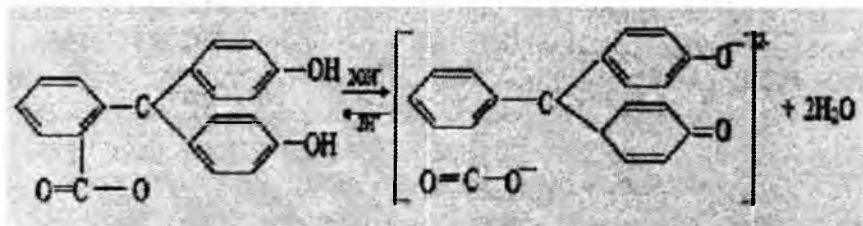


Достаточно к раствору, содержащему фенолфталеин, прибавить немного щелочи, как введенные ионы OH^- станут связывать катионы H^+ с образованием малодиссоциирующих молекул воды. При этом равновесие диссоциации индикатора сместится вправо и накопление анионов Ind^- вызовет окрашивание раствора в малиновый цвет. Наоборот, если к раствору фенолфталеина прилить несколько капель кислоты, то повышение концентрации одноименного иона H^+ будет подавлять диссоциацию молекул индикатора. Равновесие сместится влево и раствор обесцветится. Аналогичным образом объясняют поведение лакмуса, молекулы которого окрашены в красный цвет, а анионы - в синий; нейтральные растворы лакмуса имеют промежуточную фиолетовую окраску. Это подтверждает, что цвет водного раствора индикатора зависит от соотношения между его молекулярной и ионной формами. Поскольку все индикаторы, перечисленные в табл.9, обладают кислотными свойствами, окраска молекул их проявляется в кислой среде, а анионов - в щелочной. Приведенные рассуждения являются, однако, несколько упрощенными. Согласно ионно-хромофорной теории молекулы кислотно-основных индикаторов содержат так называемые хромофоры (носители цветности), т. е. особые группы атомов с сопряженными двойными связями, например:

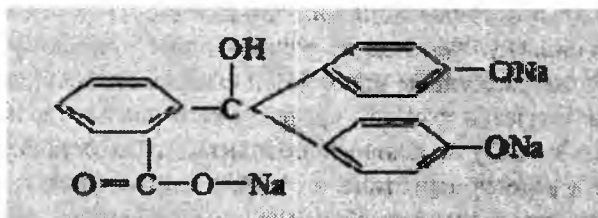


Последняя группировка атомов называется хиноидной. При изменении среды раствора или при диссоциации хромофоры могут перегруппировываться. Перемена окраски у индикаторов является результатом изменений в их внутреннем строении. У одноцветных индикаторов окраска изменяется в связи с появлением или исчезновением хромофоров. У двухцветных индикаторов эти изменения обусловлены превращением одних хромофоров в другие.

У двухцветных индикаторов эти изменения обусловлены превращением одних хромофоров в другие.



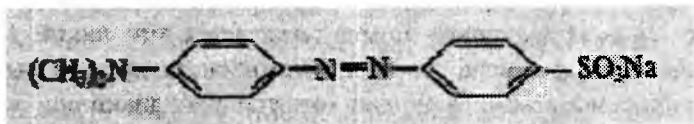
Дальнейшее увеличение рН до 13—14 вызывает новую перегруппировку, в результате чего получается трехзамещенная соль, лишенная хиноидной группировки и поэтому бесцветная:



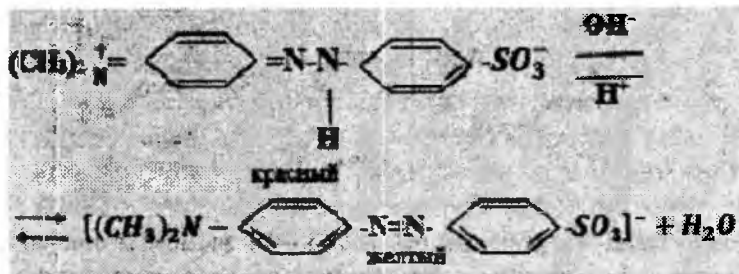
Типичным одноцветным индикатором является фенолфталеин. При $\text{pH} < 8$ молекулы его не содержат хиноидной группировки и поэтому бесцветны. Однако при действии щелочи на фенолфталеин ($\text{pH} 8\text{--}10$) получается двухзамещенная соль, анион которой включает хиноидную группировку и окрашен в малиновый цвет:

Вследствие этого фенолфталеин обесцвечивается при действии большого избытка щелочи, например едкого натра.

Типичным двухцветным индикатором можно считать метиловый оранжевый



В водном растворе он оранжевый, при $\text{pH} < 3,1$ приобретает красную, а при $\text{pH} > 4,4$ - желтую окраску. Объясняется это тем, что азот азогруппы индикатора обладает свойством присоединять катион H^+ кислоты и превращаться в ион красного цвета. Таким образом, при действии кислот наблюдается переход желтой окраски индикатора в красную. Но при действии щелочей происходит обратное превращение



Иначе говоря, кислотно-основные индикаторы могут существовать в двух взаимно переходящих (таутомерных) формах, имеющих различную окраску. Переход из одной формы индикатора в другую происходит под действием ионов H^+ и OH^- , поскольку одна из форм индикатора является слабой органической кислотой или слабым основанием. К этому необходимо добавить, что на окраску индикаторов влияет также присутствие в соединениях других группировок, называемых ауксохромами. К последним относятся группы $-\text{OH}$, $-\text{NH}_2$ и их производные, содержащие те или иные радикалы, например группы $-\text{OCH}_3$, $-\text{N}(\text{CH}_3)_2$ и т. п. В противоположность хромофорам, ауксохромы сами не сообщают окраску индикаторам, но обладают свойством усиливать действие хромофоров, повышать интенсивность вызываемой ими окраски. Подробнее этот вопрос

рассматривается в курсе органической химии. По современным воззрениям, в растворах кислотно-основных индикаторов одновременно происходят как равновесные процессы, обусловленные диссоциацией молекул, так и равновесные процессы, связанные с внутримолекулярными перегруппировками одних форм индикаторов в другие, отличающиеся по своему строению. Таким образом, изменение цвета индикатора в результате присоединения ионов водорода при действии кислот или отнятия ионов H^+ при действии щелочей сопряжено со смещением ионных равновесий индикатора, связанных с изменением его структуры.

Склонность молекул различных индикаторов диссоциировать в нейтральной среде характеризуют константами диссоциации. Например, у метилового оранжевого $K = 10^{-4}$, у лакмуса $K = 10^{-8}$, а у фенолфталеина $K = 10^{-9}$. Следовательно, фенолфталеин является наиболее слабой органической кислотой из этих индикаторов.

Мы ограничиваемся более подробным изучением индикаторов с кислотными свойствами только потому, что индикаторы, представляющие собой слабые органические основания, реже используются в методе нейтрализации.

Известно, что прибавление к любому раствору кислоты или щелочи влечет за собой изменение концентрации ионов H^+ в нем, а следовательно, и величины рН. Перемена окраски у индикаторов также связана с изменением рН раствора.

Однако каждый индикатор изменяет окраску только в определенном, характерном для него интервале значений рН. Так, если к раствору кислоты прибавить несколько капель фенолфталеина и постепенно нейтрализовать кислоту щелочью, то концентрация ионов H^+ станет постепенно уменьшаться, а рН раствора расти. Но индикатор останется бесцветным, как и до прибавления щелочи. Даже когда вся кислота будет нейтрализована и рН станет несколько больше 7, окраска раствора еще не изменится. Малиновое окрашивание фенолфталеина появится лишь при рН 8. По мере дальнейшего прибавления щелочи интенсивность окраски раствора будет увеличиваться, но только до рН 10. После этого окраска индикатора перестанет изменяться. Таким образом, интенсивность окрашивания фенолфталеина меняется в интервале рН от 8 до 10.

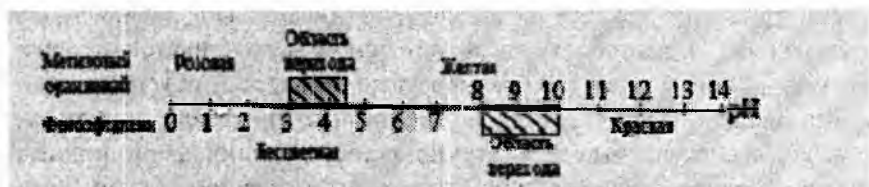


Рис. 7 Окраска фенолфталеина и метилового оранжевого при различных значениях рН

Интервал значений рН, в пределах которого индикатор изменяет свою окраску, называют областью перехода.

На том же рис. 10 показано, что область перехода метилового оранжевого простирается от рН 4,4 до 3,1. Внутри этого интервала окраска индикатора переходит из желтой в розовую. При $\text{pH} > 4,4$ он сохраняет желтую окраску, а при $\text{pH} < 3,1$ — розовую.

Чем больше константа диссоциации индикатора, тем легче молекулы его распадаются на ионы и тем меньше значение рН, при котором индикатор изменяет свою окраску. Например, константа диссоциации метилового оранжевого

($K \approx 10^{-9}$) гораздо больше, чем фенолфталеина ($K \approx 10^{-4}$). Поэтому область перехода метилового оранжевого лежит при более низких значениях рН раствора.

В ходе титрования рабочий раствор приливают до отчетливо-го изменения окраски индикатора. Окраске индикатора, при которой заканчивают титрование, отвечает определенное значение рН, лежащее внутри области перехода. Величину рН, до которой титруют раствор с данным индикатором, называют показателем титрования этого индикатора.

Важнейшие индикаторы имеют следующие области перехода и показатели титрования:

Индикаторы	Область перехода рН	Показатель титрования рТ
Метилоранжевый	3,1—4,4	4,0
Метилоранжевый	4,4—6,2	5,5

Лакмус	5,0—8,0	7,0
Фенолфталеин	8,0—10,0	9,0

Следовательно, титрование с фенолфталеином заканчивают, когда раствор имеет щелочную реакцию, с метиловым оранжевым и метиловым красным при кислой среде раствора, и только с лакмусом в нейтральной точке. Таким образом, титрование с различными индикаторами прекращают при разных величинах рН, обычно не совпадающих с нейтральной точкой.

В практике агрохимического и технического анализа нередко применяют так называемые универсальные индикаторы. Приготавливают их смешением нескольких обычных индикаторов, подбираемых так, чтобы получалась определенная гамма окрасок при изменении рН раствора, например, от 3 до 11. Полученную окраску сравнивают со стандартной цветной шкалой. Иногда универсальным индикатором пропитывают полоски бумаги. Эти индикаторы удобны для приблизительного нахождения рН растворов (с ошибкой ± 1), но мало пригодны для точных определений.

Цветные индикаторы очень удобны и в большинстве случаев дают при титровании вполне удовлетворительные результаты. Однако иногда применение их оказывается затруднительным или вовсе невозможным. Это относится, например, к титрованию мутных, окрашенных или очень разбавленных растворов кислот и оснований. Кроме того, для некоторых реакций еще не найдены подходящие цветные индикаторы. Поэтому для нахождения точки эквивалентности при объемных определениях часто используют физико-химические методы. В ходе титрования наблюдают неизменение окраски индикатора, а изменение некоторых электрохимических показателей титруемого раствора: электропроводности (кондуктометрическое титрование), окислительно-восстановительного потенциала (потенциометрическое титрование), силы тока (амперометрическое титрование) и т. д. Преимущество определения точки эквивалентности с помощью физико-химических методов состоит в том, что вместо визуального наблюдения за изменением окраски индикатора в этих случаях используют специальные приборы, дающие объективные показания.

3. Кривые титрования. Выбор индикатора

Если к соляной кислоте приливать едкий натр до наступления точки эквивалентности, то получающийся раствор хлорида натрия NaCl станет действительно нейтральным, т. е. pH его будет равен 7. Однако совпадение точек эквивалентности и нейтральности наблюдается при титровании далеко не всегда. Гораздо чаще в результате нейтрализации образуются соли, подвергающиеся гидролизу. Растворы их имеют кислую или щелочную реакцию. Очевидно, что в таких случаях титрование приходится заканчивать не при pH 7, а при других значениях pH , соответствующих реакции раствора образовавшейся соли. Титрование до различных величин pH , зависящих от природы реагирующих кислот и оснований усложняет задачу аналитика. Однако она может быть успешно решена благодаря тому, что индикаторы имеют разные показатели титрования. Очень большое значение имеет правильный выбор индикатора при титровании. Рассмотрим типичные случаи титрования и выясним общее правило выбора индикаторов.

Титрование сильной кислоты сильной щелочью.

Прежде всего проследим, как изменяются величины pH при титровании 0,1 н. раствора соляной кислоты 0,1 н. раствором едкого натра. Допустим, что для титрования взяли 20 мл 0,1 н. HCl *. Поскольку каждая молекула HCl дает при диссоциации один ион H^+ общая концентрация водородных ионов в 1 л исходной 0,1 н. кислоты составляет 0,1 или 10^{-1} г-ион. Следовательно, pH этого раствора, представляющий собой — $\lg[\text{H}^+]$, равен 1. Когда 90% соляной кислоты будет оттитровано, ионов H^+ останется 0,1 от первоначального количества, т. е. 0,01 или 10^{-2} г-ион в 1 л, а pH раствора станет равен 2. При нейтрализации 99% соляной кислоты pH 3; при нейтрализации 99,9% кислоты pH 4 и т. д. В момент полной нейтрализации соляной кислоты щелочью титруемый раствор содержит только хлорид натрия и имеет pH 7. Прибавление избытка едкого натра ведет к увеличению pH раствора, как это показано в табл. 11

**Изменение рН раствора при титровании сильной кислоты
сильной щелочью**

Прибавлено NaOH		Осталось HCl		[H ⁺]. г-ион/л	рН
%	мл	%	г- экв/л		
0	0	100	0,1	10 ⁻¹	1
90	18	10	0,01	10 ⁻²	2
99	19,8	1,0	0,001	10 ⁻³	3
99,9	19,98	0,1	0,0001	10 ⁻⁴	4
100,0	20,0	0	10 ⁻⁷	10 ⁻⁷	7
Избыток NaOH					
100,1	20,02	0,1	0,0001	10 ⁻¹⁰	10
101	20,2	1,0	0,001	10 ⁻¹¹	11
110	22	10,0	0,01	10 ⁻¹²	12
200	40	100,0	0,1	10 ⁻¹³	13

Результаты этих вычислений изображают графически. На оси абсцисс откладывают избыток кислоты или щелочи в разные моменты титрования, а на оси ординат — соответствующие значения рН раствора. Получающийся график называют кривой титрования.

Кривая титрования 0,1 н. HCl 0,1 н. раствором NaOH показана на рис 8 На графике видно, что в конце титрования сильной кислоты сильной щелочью происходит резкий скачок в изменении рН раствора. За время нейтрализации 99,9% кислоты рН постепенно растет от 1 до 4, т. е. всего на три единицы. Зато при переходе от 0,1 % избытка HCl к 0,1 % избытка NaOH рН раствора резко увеличивается с 4 до 10. А это означает, что добавление одной капли щелочи в конце титрования понижает концентрацию ионов H⁺ с 10⁻⁴ до 10⁻¹⁰ г-ион в литре, или в миллион раз. В результате резкого изменения рН раствора от последней капли щелочи происходит и резкое изменение окраски индикатора. При отсутствии скачка рН на кривой титрования окраска индикатора изменялась бы постепенно и определить точку

эквивалентности было бы невозможно.

При титровании сильной кислоты сильной щелочью точка эквивалентности совпадает с точкой нейтральности (рН 7)

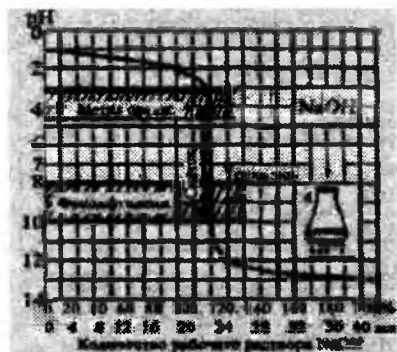


Рис. 8. Кривая титрования сильной кислоты сильной щелочью

показатель титрования равен 9 ($pT=9$). Очевидно, применяя этот индикатор, титрование заканчивают не в точке эквивалентности, а при некотором избытке щелочи, однако он ничтожно мал. Ведь уже при избытке NaOH в 0,1 % рН раствора увеличивается до 10. Следовательно, с фенолфталеином раствор перетитровывают лишь на доли капли щелочи, чем вполне можно пренебречь. У метилового оранжевого показатель титрования равен 4 ($pT=4$), а у метилового красного $pT=5,5$. Оба показателя входят в интервал скачка рН на кривой. Правда, применяя эти индикаторы, раствор немного недотитровывают, но опять-таки на величину, не превышающую 0,1% от общего количества кислоты. Для растворов с концентрацией не ниже 0,1 н. можно сделать следующий вывод: при титровании сильной кислоты сильной щелочью пригоден любой из четырех индикаторов метода нейтрализации (лакмус, фенолфталеин, метиловый оранжевый и метиловый красный).

Титрование слабой кислоты сильной щелочью. Кривую титрования слабой кислоты сильной щелочью рассчитывают несколько иначе, так как при этом концентрацию ионов H^+ уже нельзя приравнять к общей концентрации кислоты. Ее приходится вычислять с учетом константы диссоциации кислоты. Не вдаваясь в подробности

Зная особенности кривой титрования, выбирают подходящий индикатор. Для каждого случая титрования пригодны только те индикаторы, показатели титрования которых входят в пределы скачка рН на кривой. Так, для титрования сильной кислоты сильной щелочью пригоден лакмус, показатель титрования которого ($pT=7$) не только входит в пределы скачка, но даже совпадает с точкой эквивалентности. У фенолфталеина

вычислений, приводим на рис. 9 кривую титрования 0,1 н. раствора уксусной кислоты 0,1 н. раствором NaOH. Интервал скачка рН на ней-значительно уже, чем в первом случае. Он простирается от рН 7,8 (при избытке кислоты в 0,1%) до рН 10 (при избытке щелочи в 0,1%).

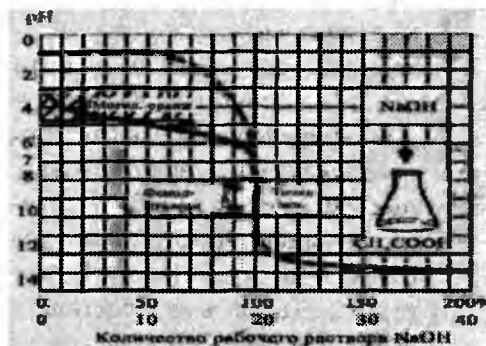


Рис. 9. Кривая титрования слабой кислоты сильной щелочи

Слабая уксусная кислота посылает в раствор гораздо меньше ионов H^+ , чем соляная. Поэтому перед началом титрования рН 0,1 н. раствора уксусной кислоты равен 3, а не 1, как в случае с соляной кислотой. В ходе титрования рН раствора уксусной кислоты все время остается выше, чем при тех же концентрациях соляной кислоты.

Поэтому и скачок на кривой начинается с более высокого значения рН. Заканчивается он, как и в первом случае, при рН 10, так как титрование производят тем же 0,1 н. раствором NaOH.

Получающийся в результате титрования ацетат натрия $NaCH_3COO$ гидролизуетсся с образованием некоторого избытка ионов OH^- . В связи с этим при титровании слабой кислоты сильной щелочью точка эквивалентности не совпадает с точкой нейтральности. Она лежит в щелочной области при рН 8,9.

Для титрования слабой кислоты сильной щелочью пригоден индикатор фенолфталеин. Его показатель титрования $pT=9$ входит в пределы скачка рН на кривой и почти совпадает с точкой эквивалентности. Другие индикаторы (метилловый оранжевый, метилловый красный и даже лакмус) не могут быть использованы в этом случае: показатели титрования их не входят в интервал скачка. Рассматриваемый случай титрования имеет наибольшее применение в биологии и сельском хозяйстве, так как вытяжки из почв, растительного и животного материала содержат слабые органические кислоты.

Титрование слабой щелочи сильной кислотой. На рис. 10 показана кривая титрования 0,1 н. раствора NH_4OH 0,1 н. раствором HCl .

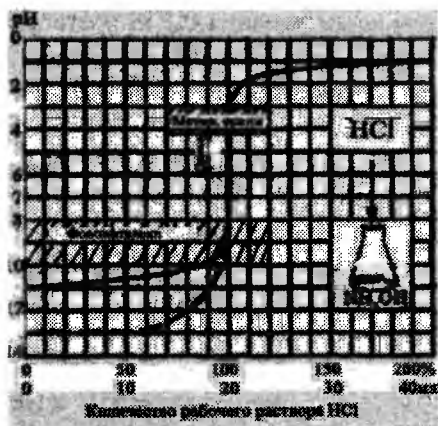


Рис 10 Кривая нейтрализации слабой кислоты слабой щелочью

для титрования пригодны индикаторы метиловый оранжевый ($pT=4$) и метиловый красный ($pT=5,5$), показатели титрования которых входят в область скачка. Применение лакмуса или фенолфталеина невозможно, так как их показатели титрования далеко выходят за пределы скачка

Нейтрализация слабой кислоты слабой щелочью.

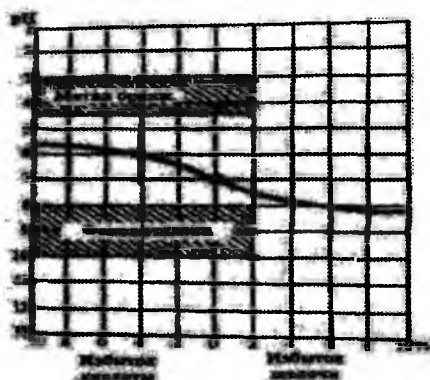


Рис. 11 Кривая нейтрализации слабой кислоты слабой щелочью

Получающийся при этом хлорид аммония NH_4Cl гидролизуетсся с образованием некоторого избытка ионов H^+ . Поэтому в данном случае точка эквивалентности должна находиться в кислотной области рН, т. е. при $pH < 7$. Рассмотренные кривой подтверждает эти предположения. Действительно, при титровании слабой щелочи сильной кислотой пределы скачка простираются от рН 4 до рН 6,2. Точка эквивалентности лежит при рН 5,1. В этом случае

Выше было показано, что при титровании слабой кислоты сильной щелочью сужается интервал скачка на кривой в области кислотных значений рН. Наоборот, при титровании слабой щелочи интервал скачка уменьшается в щелочной области рН.

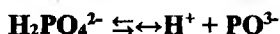
Если попытаться титровать слабую кислоту слабой щелочью (или наоборот), то сужение интервала скачка про-

исходит и в кислотной, и в щелочной областях рН. Вследствие этого интервал скачка рН на кривой вовсе исчезает.

На рис. 11 показан ход изменения рН при нейтрализации 0,1 н. раствора HCH_3COO 1.1 н. раствором NH_4OH .

Приведенная кривая не имеет скачка рН. Поэтому в данном случае нельзя ожидать и резкого изменения окраски индикаторов. Очевидно, что титрование слабой кислоты слабой щелочью вообще невозможно.

Титрование многоосновных кислот (и многокислотных оснований). Многоосновные кислоты (H_3PO_4 , H_2CO_3 и т. п.), а также многокислотные основания ($\text{Ba}(\text{OH})_2$, $\text{Mg}(\text{OH})_2$ и др.) диссоциируют по ступеням. Например, ионизация H_3PO_4 протекает в три ступени:



Однако диссоциация по второй и третьей ступеням почти не происходит из-за того, что катионы H^+ , образовавшиеся по первой ступени, смещают влево равновесия второй и третьей реакций.

При титровании ортофосфорной кислоты H_3PO_4 щелочью (например, KOH) сначала нейтрализуются ионы H^+ образовавшиеся по первой ступени, и в точке эквивалентности наблюдается скачок рН (рис. 11). Если продолжать титрование, то далее будут нейтрализованы и ионы H^+ , получившиеся по второй ступени диссоциации, а на кривой появляется второй скачок рН. Казалось бы, что в момент нейтрализации ионов H^+ , образовавшихся по третьей ступени диссоциации, около точки эквивалентности должен произойти третий скачок рН. Однако его не наблюдается, так как щелочность растворов фосфата калия и едкого кали очень близка. Таким образом, кривые титрования многоосновных кислот (или многокислотных оснований) имеют несколько перегибов, отвечающих разным ступеням диссоциации. Правда, чаще всего эти перегибы недостаточно четки, особенно около второй и третьей точек эквивалентности. Но в отдельных случаях они бывают хорошо выражены. Это дает возможность наблюдать резкое изменение окраски того или ино-

го индикатора и определять точки эквивалентности при титровании. При титровании ортофосфорной кислоты H_3PO_4 щелочью окраска метилового оранжевого изменяется в тот момент, когда вся кислота превратится в дигидрофосфат: $H_3PO_4 + NaOH = NaH_2PO_4 + H_2O$

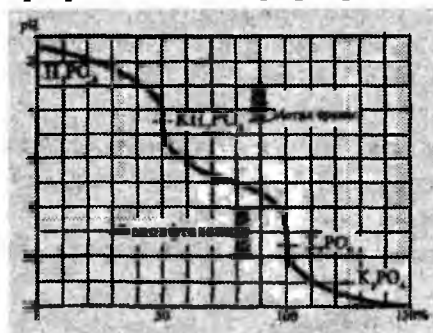


Рис.12 Кривая титрования многоосновной кислоты

как двухосновная кислота: $H_3PO_4 + 2NaOH = Na_2HPO_4 + 2H_2O$

Раствор гидрофосфата натрия Na_2HPO_4 имеет вследствие гидролиза $pH \approx 9,7$, лежащий в области перехода фенолфталеина. Здесь грамм-эквивалент H_3PO_4 равен $1/2$ грамм-молекулы. Однако изменение окраски обоих индикаторов не бывает резким вследствие плавного изменения pH около точек эквивалентности. Поэтому рекомендуется титровать H_3PO_4 щелочью в присутствии «свидетеля» Более резкому изменению окраски фенолфталеина способствует прибавление к раствору хлорида натрия. В аналитической практике титрование ортофосфорной кислоты производят различно.

1. Титрование H_3PO_4 до KH_2PO_4 . К раствору кислоты прибавляют 1-2 капли метилового оранжевого и титруют едким кали до окраски, одинаковой со стандартным раствором. В качестве последнего служит 0,1M раствор дигидрофосфата калия с метиловым оранжевым.

2. Титрование H_3PO_4 до KH_2PO_4 . К раствору кислоты добавляют 1-2 капли фенолфталеина и избыток хлорида натрия (до половины насыщения). Затем титруют раствором KOH до появления слабой малиновой окраски.

Титрование H_3PO_4 щелочью до полной нейтрализации невозможно.

Объясняется это тем, что pH раствора NaH_2PO_4 равен $\approx 4,6$, т. е. лежит вблизи области перехода метилового оранжевого. Следовательно, ортофосфорная кислота титруется с метиловым оранжевым как одноосновная кислота. В этом случае грамм-эквивалент ее равен грамм-молекуле.

С фенолфталеином ортофосфорная кислота титруется

4. Порядок титрования

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

По методу нейтрализации титрование производят «от кислоты к щелочи», т. е. путем приливания к кислоте щелочи из бюретки, или, наоборот, «от щелочи к кислоте». При этом выбор индикатора не безразличен. Например, если, титруя «от кислоты к щелочи», воспользоваться метиловым оранжевым (или метиловым красным), то розовая окраска индикатора от избыточной капли щелочи должна перейти в желтую. Но такое изменение окраски гораздо хуже улавливается глазом, чем переход ее из желтой в розовую. Поэтому с метиловым оранжевым (или метиловым красным) титруют «от щелочи к кислоте». С фенолфталеином удобнее титровать «от кислоты к щелочи», так как при этом бесцветный раствор становится малиновым. Иногда для лучшего определения точки эквивалентности титрование производят с так называемым «свидетелем». В запасную коническую колбу (или стакан) наливают дистиллированную воду в количестве, приблизительно равном объему жидкости, получающейся в конце титрования. Прибавляют к воде столько же капель индикатора, в данном случае метилового оранжевого, сколько их будет взято для титрования, и приливают из бюретки 1-2 капли кислоты, вызывающей слабое порозовение раствора. Приготовленный таким образом «свидетель» используют в качестве образца при титровании, добиваясь, чтобы окраска анализируемого раствора и «свидетеля» была одинакова. С помощью «свидетеля» вводят также поправку в результаты титрования на прибавленный избыток кислоты, т. е. из затраченного объема ее вычитают объем двух капель ($\approx 0,06$ мл), пошедших на окрашивание индикатора в «свидетеле».

Наконец, правильное определение точки эквивалентности зависит от количества прибавленного индикатора. Иногда стараются прилить побольше индикатора, полагая, что большая интенсивность окраски раствора облегчит определение точки эквивалентности. Но чем больше прибавляется индикатора, тем труднее заметить изменение окраски, так как оно будет происходить медленнее. Для

установления момента эквивалентности имеет значение не столько яркость окраски раствора, сколько четкость ее изменения.

Опытным путем найдено, что на 10-15 мл анализируемого раствора следует брать одну каплю индикатора, а на 25 мл не более 2 капель.

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

ПРИМЕНЕНИЕ МЕТОДА НЕЙТРАЛИЗАЦИИ

5. Приготовление рабочего титрованного раствора соляной кислоты

Эта работа состоит из нескольких последовательных операций. Сначала получают приблизительно 0,1 н. раствор HCl из более концентрированного. Затем по навеске готовят исходный раствор буры $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7 \cdot 10 \text{H}_2\text{O}$ (или соды Na_2CO_3) и, наконец, устанавливают нормальность соляной кислоты по раствору тетрабората натрия.

Приготовление 250 мл приблизительно 0,1 н. раствора соляной кислоты. Грамм-эквивалент HCl равен 36,46 г. Поэтому в 250 мл 0,1 н. раствора ее должно содержаться $36,46 \cdot 0,1 \cdot 0,25 = 0,912$ г.

Для дальнейших вычислений необходимо определить плотность имеющейся концентрированной соляной кислоты. Измерьте ее, опустив ареометр в цилиндр с кислотой. Допустим, плотность оказалась равна $1,179 \text{ г/см}^3$. Что кислота такой плотности содержит 36% HCl . Зная это, вычислите, в каком количестве концентрированной кислоты содержится нужное число граммов чистой HCl :

36г. HCl содержится, а 100 г. Кислоты
0,912г. HCl - x г.

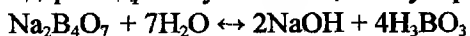
Отсюда
$$X = \frac{0,912 \cdot 100}{36} \approx 2,53 \text{ г.}$$

Но взвешивать кислоту неудобно. Поэтому пересчитайте массу ее на объем:

$$V = \frac{G}{d} = \frac{2,53}{1,179} \approx 2,1 \text{ мл.}$$

Отмерьте этот объем концентрированной кислоты маленькой мензуркой (лучше градуированной пробиркой) и разбавьте дистиллированной водой до 250 мл. Не забудьте тщательно перемешать полученный раствор.

Приготовление 100 мл исходного раствора тетрабората натрия (буры). Исходным веществом, наиболее удобным для установки титра соляной кислоты, считают $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$. Водные растворы его благодаря гидролизу имеют щелочную реакцию:



поэтому их можно титровать кислотами: $\text{NaOH} + \text{HCl} = \text{NaCl} + 2\text{H}_2\text{O}$

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



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

Поскольку грамм-молекула тетрабората натрия $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$ (381,4 г) в этой реакции взаимодействует с двумя грамм-ионами водорода, грамм-эквивалент соли равен $381,4 : 2 = 190,7$ г. Для приготовления 100 мл 0,1 н. раствора требуется $190,7 \cdot 0,1 \cdot 0,1 = 1,907$ г буры. Но отвесить точно вычисленное количество трудно. Поэтому в маленькой пробирке или на часовом стекле возьмите навеску свежилере кристаллизованной (не выветрившейся) буры около 2 г, но с точностью до 0,0002 г, перенесите при помощи воронки в мерную колбу емкостью 100 мл и, обмывая воронку, прилейте немного горячей воды, так как в холодной бура растворяется плохо. Добившись полного растворения, охладите колбу водой под краном и доведите объем раствора дистиллированной водой до метки. Не забудьте при этом убрать воронку, и прибавление воды заканчивайте с помощью пипетки осторожно, по каплям, держа глаз на уровне метки. Если все-таки воды будет прилито больше, чем следует, то отливать ее нельзя, нужно повторить весь процесс приготовления раствора. Приготовив раствор, тщательно перемешайте его, закрыв колбу пробкой.

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

$$T = 1.8764/100 = 0.01876 \text{ г/мл}$$

Нормальность раствора найдите по формуле

$$N = T \cdot 1000/\text{Э} = 0.01876 \cdot 100/190,7 = 0,09837.$$

Величины титра или нормальности раствора всегда должны иметь четыре значащих цифры. Установка нормальности раствора соляной кислоты по буре. Титрование производите с метиловым оранжевым путем приливания соляной кислоты из бюретки к раствору буры.

Тщательно вымытую бюретку дважды ополосните небольшими порциями раствора HCl для удаления остатков воды. Пользуясь воронкой, наполните бюретку раствором HCl так, чтобы мениск его был несколько выше нулевого деления. Заполните раствором оттянутую трубку, вытеснив из нее пузырьки воздуха. Затем уберите воронку, так как с нее может капать раствор, и, выпуская лишнюю кислоту, установите нижний край мениска на нулевом делении. В таком состоянии бюретка подготовлена к работе.

Чистую пипетку емкостью 10 мл ополосните раствором буры и отмерьте 10,00 мл его в коническую колбу для титрования. Не выдувайте из пипетки последнюю каплю жидкости, а только прикоснитесь концом ее к стенке колбы. Прилейте к раствору буры одну каплю метилового оранжевого.

Для удобства титрования в другой конической колбе приготовьте «свидетель». Отмерьте в нее 20 мл дистиллированной воды, прибавьте 1 каплю метилового оранжевого и 1-2 капли соляной кислоты. При этом раствор должен приобрести очень слабое, но заметное розовое окрашивание.

На основание штатива положите лист белой бумаги, подставьте колбу с исходным раствором буры под бюретку и приступайте к титрованию, соблюдая все правила. Первое титрование считайте ориентировочным. Но затем добейтесь того, чтобы желтая окраска метилового оранжевого переходила в бледно-розовую от одной избыточной капли кислоты.

Титрование повторяйте до получения сходящихся результатов, т. е. пока отсчеты будут отличаться друг от друга не более чем на 0,1 мл. Все результаты титрования записывайте в журнал. Из 2-3 от-

счетов возьмите среднее арифметическое и вычислите нормальность раствора соляной кислоты.

Допустим, что на 10,00 мл 0,09837 н. раствора буры при трех титрованиях было израсходовано 9,50; 9,70 и 9,65 мл соляной кислоты. Первое из этих чисел отбросьте, как сильно отклонившуюся величину. Из остальных двух отсчетов возьмите среднее:

$$V_{\text{HCl}} = 9.70 + 9.65 / 2 = 9.68$$

Вычислите нормальность раствора соляной кислоты:

$$N_{\text{HCl}} = 9.68 = 0.09837 \cdot 10.00$$

Откуда $N_{\text{HCl}} = 0.09837 \cdot 10.00 / 9.68 = 0.1016$

Рабочий титрованный раствор соляной кислоты используйте для последующих определений. Зная нормальность раствора соляной кислоты, можно вычислить и его титр:

$$T = NT_{\text{на раст}} = 0,1016 \cdot 0,03646 = 0,003704 \text{ г/мл.}$$

Однако для большинства анализов достаточно знать только нормальность рабочего раствора.

6. Определение содержания щелочи в растворе

Рабочий титрованный раствор соляной кислоты служит для определения содержания (или концентрации) щелочей в растворах. Определение производят аналогично установке нормальности соляной кислоты по буре.

Ход определения. В мерную колбу емкостью 100 мл возьмите для анализа немного раствора щелочи (NaOH или KOH). Доведите объем раствора дистиллированной водой до метки и тщательно перемешайте.

Подготовьте бюретку, как описано выше, для титрования щелочи соляной кислотой. Промойте пипетку анализируемым раствором щелочи.

Затем 10,0 мл исследуемого раствора перенесите пипеткой в коническую колбу, прибавьте одну каплю метилового оранжевого и титруйте рабочим раствором соляной кислоты до перехода от одной капли желтой окраски индикатора в бледно-розовую.

Из сходящихся результатов титрования возьмите среднее. Вычислите сначала нормальность раствора щелочи, а затем массу ее в 100 мл анализируемого раствора.

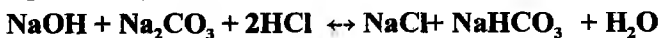
7. Определение едкого натра и карбоната натрия при совместном присутствии в растворе

Едкий натр (как и другие щелочи) поглощает из воздуха двуокись углерода и частично превращается в карбонат натрия:



Поэтому нередко определяют содержание едкого натра NaOH и карбоната натрия Na_2CO_3 при совместном присутствии их в растворе.

Титрование такого раствора соляной кислотой можно рассматривать как процесс, протекающий в две стадии:



Первая стадия завершается при pH 8,31, когда изменяет окраску фенолфталеин, а вторая — при pH 3,84, т. е. в области перехода метилового оранжевого. Из уравнений реакций видно, что с фенолфталеином оттитровывается весь едкий натр и половина карбоната натрия. Оставшуюся половину карбоната натрия дотитровывают с метиловым оранжевым.

Точность этого метода, основанного на определении двух точек эквивалентности, не превышает 1%. Объясняется это тем, что в процессе титрования раствор может поглощать двуокись углерода CO_2 из воздуха и часть едкого натра будет превращаться в карбонат натрия. Чтобы свести до минимума это нежелательное явление, соблюдают следующие правила. Раствор щелочи разбавляют водой, свободной от CO_2 , т. е. прокипяченной и охлажденной в сосуде, имеющем поглотительную трубку с натронной известью. Быстро переносят пипеткой раствор в коническую колбу и тотчас титруют его кислотой, избегая сильного перемешивания (усиливающего поглощение CO_2 из воздуха).

Для титрования приходится брать довольно много (4-5 капель) фенолфталеина, так как небольшие количества его могут обесцвечиваться еще до точки эквивалентности (под действием двуокиси углерода воздуха).

Заканчивая титрование раствора с фенолфталеином, кислоту прибавляют медленно, осторожно, чтобы вместо гидрокарбоната натрия не получилась угольная кислота.

Ход определения. В мерную колбу емкостью 100 мл возьмите немного анализируемого раствора, разбавьте его до метки водой, не содержащей двуокиси углерода, и тщательно перемешайте. Перенесите пипеткой 10,0 мл раствора в коническую колбу и прибавьте 4-5 капель фенолфталеина, который окрасит жидкость в малиновый цвет. Титруйте ее рабочим раствором соляной кислоты до обесцвечивания, которое должно произойти от одной избыточной капли кислоты. Запишите отсчет. Затраченный объем соляной кислоты соответствует всему определяемому едкому натру и половине карбоната натрия.

После этого прибавьте к титруемому раствору 1-2 капли метилового оранжевого, в результате чего содержимое колбы окрасится в желтый цвет. Не доливая кислоту в бюретку, продолжайте титровать раствор до перехода желтой окраски в бледно-розовую. Запишите второй отсчет (т. е. расход соляной кислоты на титрование половины карбоната натрия).

Точное титрование с фенолфталеином и метиловым оранжевым повторите 2-3 раза и из сходящихся отсчетов возьмите средние данные.

Вычислите количество граммов NaOH и Na₂CO₃ в анализируемом растворе. Допустим, что после титрования раствора с фенолфталеином отсчет объема кислоты оказался равен 11,60 мл, а после титрования с метиловым оранжевым 12,30 мл. Следовательно, на титрование половины Na₂CO₃ израсходовано 12,30-11,60=0,70 мл, а на титрование всего карбоната натрия 0,70·2 =1,40 мл раствора соляной кислоты. Тогда на титрование едкого натра израсходовано 12,30-1,40 = 10,90 мл раствора соляной кислоты. Эти данные позволяют вычислить нормальности анализируемого раствора по едкому натру NaOH и по карбонату натрия Na₂CO₃, а также содержание их в растворе.

Например, нормальность раствора по карбонату натрия равна:

$$N_{\text{Na}_2\text{CO}_3} \cdot 10.00 = 0.1016 \cdot 1.40$$

$$N_{\text{Na}_2\text{CO}_3} = 0.1016 \cdot 1.40 / 10.00 = 0.01422$$

где 0,1016 - нормальность рабочего раствора соляной кислоты.

Остается вычислить количество карбоната натрия, содержащееся в 0,1 л анализируемого раствора:

$$Q_{\text{Na}_2\text{CO}_3} = N_{\text{эвк}} = 0.01422 \cdot 53.00 \cdot 0.07537 \text{ г}$$

Аналогичным образом вычисляют нормальность раствора по едкому натру и массу NaOH в 100 мл раствора.

8. Определение содержания аммиака в солях аммония методом обратного титрования

Нередко вещество анализируют по методу обратного титрования. Этот метод используют, например, при анализе аммонийных солей (не содержащих свободных кислот). Принцип его состоит в том, что к навеске аммонийной соли прибавляют определенный объем раствора едкого натра (с известной концентрацией), взятый в избытке, и нагревают:



Когда вся аммонийная соль разложится и аммиак будет полностью удален, определяют остаток NaOH путем обратного титрования кислотой. По разности между исходным и оставшимся количеством щелочи вычисляют, сколько едкого натра пошло на разложение аммонийной соли и сколько было самой соли.

Ход определения. Возьмите пробирку с анализируемым образцом, содержащим то или иное количество аммонийной соли (NH_4Cl или $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$). Взвесьте пробирку на аналитических весах и перенесите содержимое ее в мерную колбу емкостью 250 мл. Снова взвесьте пробирку и вычислите по разности величину навески. Растворите соль в дистиллированной воде, доведите объем раствора до метки, хорошо перемешайте. Затем 25,00 мл полученного раствора перенесите пипеткой в химический стакан и прилейте 50,00 мл раствора NaOH с точно известной концентрацией (около 0,1 н.). Нагревайте содержимое стакана на водяной бане до полного удаления аммиака. Проверьте полноту удаления его с помощью влажной красной лакмусовой бумажки, вносимой в выделяющиеся пары. Убедившись в полном удалении аммиака, дайте раствору остыть, при необходимости добавьте немного дистиллированной воды, прилейте 1-2 капли метилового оранжевого и титруйте, как обычно, рабочим

раствором соляной кислоты. Повторите определение несколько раз и из сходящихся отсчетов возьмите среднее. Процентное содержание аммиака в анализируемом образце вычислите по формуле

$$\text{NH}_3, \% = (N_{\text{NaOH}} N_{\text{HCl}} - V_{\text{NaOH}} V_{\text{HCl}}) / g \cdot 10) \text{Э}_{\text{NH}_3}$$

Где N_{NaOH} и N_{HCl} - нормальности растворов щелочи и кислоты; V_{NaOH} и V_{HCl} - объемы растворов щелочи и кислоты, затраченные на определение, мл; g - навеска образца, г, Э - грамм-эквивалент аммиака.

Подобные определения широко используют в сельскохозяйственном анализе.

9. Определение карбонатной жесткости воды

С помощью рабочего раствора соляной кислоты определяют не только содержание щелочей, но и некоторых солей. Большое практическое значение имеет определение карбонатной жесткости воды. В условиях сельского хозяйства жесткость природных вод изучают, чтобы выяснить их пригодность для растениеводства, животноводства, а также для технических целей (охлаждения двигателей тракторов, автомашин и т. д.).

Известно, что жесткость обусловлена присутствием в воде растворимых солей кальция и магния. Карбонатная жесткость зависит от содержания в воде гидрокарбонатов кальция и магния. Она почти полностью устраняется кипячением, при котором гидрокарбонаты разлагаются:



поэтому карбонатную жесткость называют также устранимой или временной.

Некарбонатная жесткость вызывается присутствием в воде сульфатов (а также хлоридов) кальция и магния. Кипячением она не устраняется и поэтому называется постоянной. Сумма карбонатной и некарбонатной жесткости дает общую жесткость воды. Жесткость воды выражают количеством миллиграмм-эквивалентов растворимых солей кальция и магния, содержащихся в 1 л воды. Практически при этом указывают нормальность раствора солей, умноженную на 1000, так как 1 г-эquiv содержит 1000 мг-эquiv. Карбо-

натную жесткость определяют титрованием определенного объема воды рабочим раствором соляной кислоты с метиловым оранжевым. Химизм процесса выражается уравнениями:



Ход определения. В коническую колбу отмерьте пипеткой 100,0 мл анализируемой воды, прибавьте 2-3 капли метилового оранжевого и титруйте рабочим раствором соляной кислоты до перехода желтой окраски индикатора в бледно-розовую. Повторите титрование 2-3 раза и из сходящихся отсчетов возьмите среднее. Удобно выполнять титрование со «свидетелем».

Чтобы вычислить карбонатную жесткость в миллиграмм-эквивалентах на 1 л воды, находят нормальность раствора солей и умножают ее на 1000:

$$\text{Ж} = (V_{\text{HCl}} \cdot N_{\text{HCl}}) / V_{\text{H}_2\text{O}} \cdot 1000$$

Допустим, что на титрование 100,00 мл воды пошло в среднем 12,25 мл 0,1016 н. раствора соляной кислоты.

10. Приготовление рабочего титрованного раствора щелочи

Сначала готовят приблизительно 0,1 н. раствор щелочи, затем раствор исходного вещества, например щавелевой кислоты, и, наконец, устанавливают титр раствора щелочи по щавелевой кислоте.

Приготовление 250 мл приблизительно 0,1 н. раствора NaOH из более концентрированного. Приготовление растворов из твердого едкого натра связано с некоторыми затруднениями. Поверхность его всегда покрыта слоем карбоната натрия Na_2CO_3 , присутствие которого в растворе искажает результаты титрования. Кроме того, поглощая влагу и двуокись углерода, едкий натр изменяет свою массу на воздухе. Наконец, из приготовленного уже раствора приходится осажать примеси иона CO_3^{2-} действием хлорида бария BaCl_2 . Поэтому целесообразнее готовить приблизительно 0,1 н. раствор NaOH из более концентрированного, заранее подготовленного к этой работе. Допустим, что имеется раствор NaOH, плотность которого была измерена ареометром и оказалась рав-

ной $1,390 \text{ г/см}^3$. Пользуясь приложением IX, легко установить, что он содержит 36% едкого натра. Грамм-эквивалент NaOH равен 40,01 г. Следовательно, для приготовления 250 мл приблизительно 0,1 н. раствора требуется $40,01 \cdot 0,1 \cdot 0,25 = 1,0003 \text{ г}$ чистого NaOH. Зная, что исходный раствор едкого натра 36%-ный, можно написать:

36 г. NaOH содержится в 100 г раствора

1,00030 г NaOH - х г.

$$X = 1,0003 \cdot 100 / 36 = 2,78 \text{ г.}$$

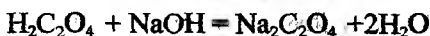
Чтобы не взвешивать раствор щелочи, пересчитайте массу его на объем:

$$V = \frac{G}{d} = \frac{2,78}{1,39} \approx 2,0 \text{ мл.}$$

Отмерьте нужный объем концентрированного раствора NaOH с помощью маленького мерного цилиндра (или градуированной пробирки), разбавьте дистиллированной водой до 250 мл и тщательно перемешайте. Раствор храните в бутылки, хорошо закрытой пробкой. Иначе он будет поглощать двуокись углерода из воздуха.

Приготовление 100 мл исходного раствора щавелевой кислоты.

Взаимодействие щавелевой кислоты с едким натром происходит по уравнению

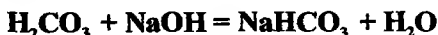


поэтому грамм-эквивалент $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ равен $\frac{1}{2}$ грамм-молекулы, т. е. $126,07 : 2 = 63,04 \text{ г}$. Для установки титра раствора едкого натра вполне достаточно 100 мл раствора щавелевой кислоты с концентрацией около 0,1 н. Следовательно, навеска $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ должна составлять приблизительно $63,04 \cdot 0,1 \cdot 0,1 = 0,6304 \text{ г}$.

Получите у преподавателя маленькую пробирку со свежепере-кристаллизованной щавелевой кислотой и взвесьте на аналитических весах. Пользуясь воронкой, перенесите содержимое пробирки в мерную колбу емкостью 100 мл. Снова взвесьте пробирку и по разности найдите величину навески.

Растворите навеску в дистиллированной воде, уберите воронку и осторожно доведите объем раствора в колбе до метки. Вычислите титр и нормальность раствора щавелевой кислоты. Титровать слабую

щавелевую кислоту щелочью нужно с фенолфталеином (стр. 310). Однако титрование будет достаточно точным только при отсутствии в растворе двуокиси углерода, иначе малиновая окраска индикатора появится лишь после связывания угольной кислоты по уравнению



Поэтому для приготовления раствора возьмите воду, лишенную двуокиси углерода, т. е. предварительно прокипяченную.

Положим, что навеска $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ составила 0,6454 г. Тогда титр раствора

$$T = \frac{g}{V} = \frac{0,6454}{100} = 0,006454 \text{ г/мл}$$

а нормальность

$$N = \frac{T \cdot 1000}{z} = \frac{0,006454 \cdot 1000}{63,04} = 0,1024$$

Установка нормальности раствора едкого натра по щавелевой кислоте.

Тщательно вымытую бюретку ополосните рабочим раствором NaOH, заполните им «носик» и, убрав воронку, установите мениск жидкости на нулевом делении.

Ополосните пипетку исходным раствором щавелевой кислоты, перенесите 10,00 мл его в коническую колбу, прибавьте каплю фенолфталеина и титруйте раствором NaOH до появления бледно-малиновой окраски, не исчезающей при взбалтывании в течение одной минуты (при продолжительном стоянии окраска индикатора исчезает из-за поглощения раствором CO_2). Из 2-3 отсчетов титрования возьмите среднее и вычислите нормальность раствора едкого натра.

Если, например, на титрование 10,00 мл 0,1024 н. раствора щавелевой кислоты пошло в среднем 10,85 мл щелочи, то

$$N_{\text{NaOH}} \cdot 10,85 = 0,1024 \cdot 10$$

$$N_{\text{NaOH}} = \frac{0,1024 \cdot 10}{10,85} = 0,09438$$

Установить нормальность раствора NaOH можно и по рабочему титрованному раствору HCl. При этом, учитывая возможность присутствия CO_2 в растворе щелочи, пользуются метиловым оранже-

вым. Однако этот способ менее точен, так как приводит к сложению ошибок, допущенных при установке нормальности раствора соляной кислоты по буре и при установке нормальности раствора едкого натра по соляной кислоте.

11. Определение содержания органической кислоты в образцах

Процентное содержание органической кислоты (винной или щавелевой) определяют в продажном препарате или в специально приготовленном образце. Последний может содержать в качестве примеси нейтральные соли (например, хлорид натрия). Выше было показано, что при титровании едким натром грамм-эквивалент щавелевой кислоты $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ равен 63,04 г, а двухосновной винной (винокаменной) кислоты $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ $150,05 : 2 = 75,03$ г. Эти величины необходимы для вычисления результатов анализа.

Раствор органической кислоты титруют в тех же условиях, в каких устанавливалась нормальность рабочего раствора едкого натра. Щавелевая и винная кислоты содержатся в различного рода биологическом материале.

Ход определения. Возьмите маленькую пробирку с образцом винной или щавелевой кислоты. Взвесьте пробирку на аналитических весах, перенесите содержимое ее в мерную колбу емкостью 100 мл, пользуясь стеклянной воронкой. Снова взвесьте пробирку и по разности вычислите величину навески. Обмойте воронку дистиллированной водой, уберите ее, добейтесь полного растворения навески и осторожно, по каплям, доведите объем раствора водой до метки. Не забудьте перемещать раствор.

Бюретку с рабочим раствором NaOH подготовьте к работе так же, как это делалось при установке нормальности едкого натра. Ополосните пипетку анализируемым раствором и отмерьте 10,00 мл его в коническую колбу. Прибавьте каплю фенолфталеина и титруйте рабочим раствором NaOH, как обычно, до появления бледно-малиновой окраски, не исчезающей в течение 1 мин. Повторите титрование 2-3 раза и из сходящихся отсчетов возьмите среднее. Вычислите нормальность раствора винной или щавелевой кислоты, найдите массу кислоты в 100 мл анализируемого раствора, выразите содержание ее в процентах.

Допустим, что навеску образца винной кислоты, составившую 0,5466 г, растворили в воде и довели объем раствора до 100 мл. На титрование 10,00 мл его пошло в среднем 7,55 мл 0,09438 н. раствора едкого натра.

Нормальность раствора винной кислоты находят обычным способом:

$$N_{\text{H}_2\text{C}_4\text{H}_4\text{O}_6} \cdot 10,00 = 0,09438 \cdot 7,55$$

$$N_{\text{H}_2\text{C}_4\text{H}_4\text{O}_6} = \frac{0,09438 \cdot 7,55}{10,00} = 0,07126$$

Отсюда количество кислоты в 0,1 л раствора

$$Q = N \cdot V = 0,07126 \cdot 75,03 \cdot 0,1 = 0,5347 \text{ г}$$

или в процентах: 0,5466 г – 100%
 0,5347 г – x %

$$X = \frac{0,5347 \cdot 100}{0,5466} = 97,82 \%$$

Содержание щавелевой кислоты в образце рассчитывается совершенно аналогично.

12. Определение карбоната кальция в известковых удобрениях

Содержание карбоната кальция CaCO_3 в известковых удобрениях определяют, чтобы правильно вычислить норму расхода их при известковании кислых почв. Один из простых методов определения CaCO_3 состоит в следующем. Навеску известкового удобрения обрабатывают точно отмеренным, избыточным объемом титрованного раствора соляной кислоты. Остаток HCl , не вступивший в реакцию с CaCO_3 , обратно оттитровывают едким натром. Определив количество соляной кислоты, пошедшее на разложение известняка, вычисляют содержание карбоната кальция в удобрении.

Ход определения. Из пробы известкового удобрения, растертого и просеянного через сито в 0,5 мм, возьмите точную навеску около 1 г. Перенесите в мерную колбу емкостью 250 мл, смочите 2-3 мл воды и постепенно прилейте 25,00 мл 1 н. раствора HCl . Когда бур-

ное выделение двуокиси углерода прекратится, прибавьте 100-150 мл воды и кипятите 15-20 мин для полного удаления CO₂. Дайте раствору остыть, доведите объем его водой до метки, перемешайте и оставьте стоять, чтобы твердые частицы осели на дно.

Затем 50 мл совершенно прозрачного раствора перенесите в коническую колбу и, прибавив 2 - 3 капли метилового оранжевого, титруйте остаток соляной кислоты 0,1 н. раствором NaOH до перехода розовой окраски в слабо-желтую. Процентное содержание CaCO₃ в удобрении вычислите по формуле

$$\text{CaCO}_3, \% = \frac{(V_{\text{HCl}} - V_{\text{NaOH}} K_{\text{NaOH}}) 0.005 \cdot 250}{50G} = 100$$

где V - объем исследуемого раствора, взятый для титрования (т. е. 50 мл); V_{NaOH} - объем 0,1 н. раствора NaOH, пошедший на титрование остатка HCl, мл; K_{HCl} и K_{NaOH} - поправки к нормальности растворов HCl и NaOH; 0,005 - количество граммов CaCO₃, отвечающее 1 мл 1 н. раствора HCl; G - навеска удобрения, г.

Допустим, что навеска составляла 0,9727 г. На обратное титрование остатка соляной кислоты пошло 26,20 мл 0,1 н. раствора NaOH, /K_{HCl} = 1,0420, а K_{NaOH} = 0,9843. Тогда

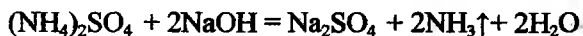
$$\text{CaCO}_3, \% = \frac{(50 \cdot 1.0420 - 26.20 \cdot 0.9843) 0.05 \cdot 250}{50 \cdot 0.9727} = 100 = 60.93$$

Если для известкования почвы необходимо внести 5,0 т CaCO₃ на 1 га, то нашего удобрения придется израсходовать:

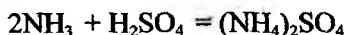
$$\frac{5.0 \cdot 100}{69.93} = 7.15 \text{ т.}$$

13. Определение азота в органических веществах по Кьельдалю

Определяя азот по методу Кьельдаля, органические вещества сжигают кипячением с концентрированной серной кислотой. Образующаяся при этом двуокись углерода улетучивается, а азот переходит в сульфат аммония (NH₄)₂SO₄. Аммонийную соль разрушают щелочью при нагревании:



Аммиак отгоняют в приемник, где он поглощается отмеренным объемом титрованного раствора серной кислоты:



Остаток H_2SO_4 , не вошедший в реакцию, обратно оттитровывают рабочим раствором NaOH (или KOH) в присутствии метилового оранжевого (или метилового красного). По количеству связанной аммиаком серной кислоты вычисляют содержание азота.

Ход определения. Точную навеску воздушно-сухого растительного материала (от 0,5 до 2,0 г) перенесите в колбу для сжигания емкостью 250 мл. Прилейте 20- 25 мл концентрированной серной кислоты (пл. 1,84 г/см³), стараясь смыть приставшие к стенкам колбы частицы. Добавьте туда же 1 г сульфата меди CuSO_4 , играющего роль катализатора, и 5г сульфата калия для повышения температуры кипения и ускорения процесса окисления. Органические вещества сжигайте сначала на слабом пламени горелки. Когда же вспучивание жидкости прекратится, усилийте нагревание и доведите содержимое колбы до кипения. При этом все время держите колбу в наклонном положении, чтобы пары серной кислоты конденсировались и кислота стекала вниз. В горло колбы полезно вставить воронку. Кипячение прекратите, когда окраска раствора из темно-бурой перейдет в прозрачно - голубую (без желто-зеленого оттенка). Дайте раствору остыть, добавьте немного воды, взболтайте и перелейте жидкость в колбу прибора для отгонки аммиака.

С помощью специальной промывалки ополосните колбу Кьельдаля 3-4 раза небольшими порциями воды, всякий раз сливая воду в колбу прибора. Затем присоедините колбу 1 к холодильнику 4 через каплеуловитель 3 и, пользуясь воронкой 2, прилейте 100 мл 50%-ного раствора NaOH (или KOH) для вытеснения аммиака из соли. В приемник 6 прибора отмерьте 0,1 н. раствора H_2SO_4 (40-50 мл), прибавьте 2-3 капли метилового оранжевого (или метилового красного). Проследите, чтобы конец алонжа 5 был погружен в титрованный раствор серной кислоты. Наконец, постепенно нагревая колбу, приступайте к отгонке аммиака.4

Отогнав не менее 2/3 первоначального объема жидкости,конец алонжа выньте из раствора серной кислоты, обмойте дистиллиро-

ванной водой над приемником и сделайте пробу на полную отгонку аммиака. Для этого каплю жидкости, вытекающей из холодильника, нанесите на красную лакмусовую бумажку. Если она не посинеет, отгонку прекратите.

Остаток несвязанной серной кислоты оттитруйте в приемнике 0,1 н. раствором NaOH (или KOH) до перехода розовой окраски метилового оранжевого (или метилового красного) в желтую. Процентное содержание азота в воздушно-сухом материале вычислите литр по Лшмулр

$$N, \% = \frac{(V_{H_2SO_4} - V_{NaOH}) \cdot 0,0014}{G} \cdot 100.$$



Рис. 13 Прибор для отгонки аммиака:

- 1- колба для отгонки аммиака;
- 2- воронка;
- 3- капле- уловитель;
- 4- холодильник;
- 5- алонж;
- 6- приемник

где $V_{H_2SO_4}$ — объем 0,1 н. раствора H_2SO_4 взятый для поглощения NH_3 , мл; V_{NaOH} — объем 0,1 н. раствора NaOH (или KOH), пошедший на обратное титрование H_2SO_4 , мл G — навеска воздушно-сухого материала, г; 0,0014 — коэффициент для пересчета H_2SO_4 на азот.

Определяя в растительном материале содержание белковых соединений, считают, что белка должно быть в 6,3 раза больше, чем азота.

Определение азота по Кьельдалю длительно и связано с большим расходом реактивов. Поэтому предпочитают выполнять его полумикрометодом, работая с приборами меньших размеров. Микроотгонку аммиака из щелочного раствора производят водяным паром, поступающим из другой колбы.

14. Кислотно - основное титрование в неводных растворах

Применение теории кислот и оснований к неводным растворам было рассмотрено. Влияние неводных растворителей на свойства растворенных веществ используют для кислотно-основного титрования тех веществ, которые не удается титровать в водных растворах.

Методы титрования в неводных средах имеют ряд преимуществ перед титрованием в водных растворах. Это простой и удобный метод количественного анализа, часто не требующий предварительного отделения определяемого вещества от примесей. Методы неводного титрования позволяют определять не только растворимые, но и не растворимые в воде соединения.

При титровании неводных растворов точку эквивалентности определяют с помощью индикаторов или, в случае окрашенных растворов, спомощью физико-химических методов (потенциометрических, кондуктометрических, амперометрических). В водном растворе не удается получить два перегиба на кривой титрования смесей уксусной и серной или муравьиной и соляной кислот. При титровании смесей кислот в неводных растворах наблюдается несколько скачков титрования. Поэтому можно раздельно определять муравьиную и соляную кислоты в абсолютном спирте, уксусную и серную кислоты в гликоле и т. п.

Объясняется это тем, что во многих неводных растворителях увеличиваются различия между величинами констант диссоциации кислот. Если в водном растворе константа диссоциации монохлоруксусной кислоты довольно велика ($K_{CH_2ClCOOH} = 1,4 \cdot 10^{-3}$) и точно оттитровать ее в смеси с соляной кислотой не представляется возможным, то в ацетоновом растворе константа диссоциации монохлоруксусной кислоты резко уменьшается. Эта кислота становится в 10^3 раз слабее соляной и титрование смеси кислот с различными индикаторами дает хорошие результаты. Подобно этому в ацетоне трихлоруксусная кислота становится в 1000 раз слабее соляной и возможно их точное количественное определение в смеси. Кислые неводные растворители (муравьиная, уксусная, хлоруксусные кислоты, гликоли и их смеси) используют в качестве сред

для титрования слабых оснований. Основные неводные растворители (жидкий аммиак, амины, гидразин, пиридин) служат средами для титрования слабых кислот. Амфипротные (спирты, ацетон, метилэтилкетон) и смешанные (ацетон — вода, этиленгликоль — этанол и т. п.) растворители могут быть использованы для титрования как слабых кислот, так и слабых оснований.

Довольно широко распространено титрование солей в безводной уксусной кислоте. В этой среде многие соли титруют как основания хлорной кислотой.

С этой же целью используют титрование в среде двухатомного спирта - гликоля $\text{HOH}_2\text{C}-\text{CH}_2\text{OH}$. Разработаны методы отдельного (дифференцированного) определения отдельных компонентов анализируемых смесей в неводных растворах. Дифференцированное определение едкого натра и ацетата натрия при совместном присутствии. Титрование выполняют в гликолевой смеси, т. е. смеси этиленгликоля с изопропиловым (или *n*-бутиловым) спиртом, взятыми в соотношении 1 : 1 по объему. Титрантом служит 0,1 н гликолевый раствор хлорной кислоты. Ход определения. Навеску 0,2 - 0,5 г смеси едкого натра с ацетатом натрия растворите в 25 мл гликолевой смеси, к которой добавьте 4-5 капель фенол фталейп. 1 (или крезолового красного).

Анализируемую смесь титруйте 0,1 н. гликолевым раствором хлорной кислоты до обесцвечивания розовой окраски. По затраченному на титрование объему раствора хлорной кислоты вычислите обычным способом содержание свободного едкого натра в анализируемом образце. К тому же раствору прибавьте 3-5 капель метилового оранжевого (или метилового красного), вследствие чего смесь; приобретает желтую окраску. Снова титруйте раствор 0,1 н. гликолевым раствором хлорной кислоты до перехода окраски из желтой в розовую. Объем раствора кислоты, пошедший на второе титрование, соответствует содержанию в смеси слабой уксусной кислоты. Иногда вместо индикаторов применяют потенциметрическое титрование.

Вопросы для самоподготовки

1. Что какой метода нейтрализации.
2. Какие внешние изменения происходит в методе нейтрализации.
3. Для чего используется индикаторы.
4. Что такой индикатор.
5. Как приготовить рабочие раствор
6. Как определяется содержание щелочей.
7. Определение щелочи и карбоната натрия.
8. В какой стадии протекает процесс щелоча и карбоната натрия.
9. Что определяется в метод обратного титрование.
10. Как определяется жёсткость воды.
11. Для чего определяется жесткость воды.
12. Для определение жесткости воды используется индикатор.
13. Как определяется азот в органических веществах.
14. Что такое органической кислота.
15. Для чего используется карбонат кальция в известковых удобрениях.



ГЛАВА XIV.

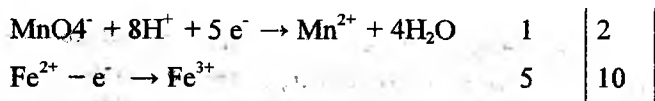
МЕТОДЫ ОБЪЕМНОГО АНАЛИЗА, ОСНОВАННЫЕ НА РЕАКЦИЯХ ОКИСЛЕНИЯ-ВОССТАНОВЛЕНИЯ (ОКСИДИМЕТРИЯ) ПЕРМАНГАНОМЕТРИЯ

1. Сущность метода перманганатометрии

Перманганатометрией называют метод объемного анализа, при котором рабочим раствором служит раствор перманганата калия KMnO_4 .

В процессе титрования анализируемого раствора малиново-фиолетовая окраска раствора перманганата обесцвечивается. Однако после достижения точки эквивалентности первая же избыточная капля раствора KMnO_4 окрашивает титруемую жидкость в бледно-малиновый цвет. Индикатором в данном случае является сам перманганат калия. Поэтому при перманганатометрических определениях посторонние индикаторы не добавляют.

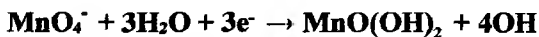
Метод основан на реакциях окисления восстановителей ионом перманганата. Окисление может проводиться как в кислой, так и в щелочной (или нейтральной) среде. При титровании кислых растворов Mn^{+7} , входящий в состав KMnO_4 , восстанавливается до бесцветных катионов Mn^{2+} . Например:



Поэтому гр-эквивалент KMnO_4 равен:

$$\mathcal{E} = \frac{158,03}{5} = 31,61 \text{ г.}$$

При титровании в щелочной или нейтральной среде Mn^{+7} восстанавливаются только до Mn^{+4} , например до двуокиси марганца:



Следовательно, величина гр-эквивалента KMnO_4 будет:

$$\mathcal{E} = \frac{158,03}{3} = 52,68 \text{ г.}$$

Образующаяся двуокись марганца представляет собой бурый осадок, присутствие которого в растворе затрудняет определение точки эквивалентности. Кроме того, окислительная активность перманганата калия в кислой среде гораздо выше, чем в щелочной. По этим соображениям титрование перманганатом калия чаще всего производят в кислых растворах. Перманганатометрию используют не только для количественного определения восстановителей, но и окислителей. Восстановители, за редкими исключениями, определяют путем прямого титрования рабочим раствором KMnO_4 . Определяя окислители, пользуются способом обратного титрования, т. е. к анализируемому раствору окислителя приливают заведомый избыток вспомогательного раствора восстановителя с известным титром; затем остаток восстановителя оттитровывают раствором KMnO_4 и делают расчет.

Вычисление грамм-эквивалентов окислителей и восстановителей имеет свои особенности. Известно, что при окислительно-восстановительных реакциях электроны переходят от одних атомов (или ионов) к другим. Именно перераспределением электронов определяются весовые соотношения реагирующих веществ и коэффициенты в уравнениях этих реакций. Поэтому, вычисляя грамм-эквиваленты окислителей и восстановителей, исходят из числа электронов, приобретаемых или теряемых в реакции одной молекулой вещества.

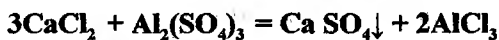
Из приведенного уравнения видно, что в кислой среде каждая молекула KMnO_4 приобретает пять электронов, которые могли бы быть присоединены только пятью ионами H^+ . Очевидно, что в этой реак-

ции грамм-молекула KMnO_4 равноценна пяти грамм-ионам водорода. Следовательно, грамм-эквивалент KMnO_4 равен $\frac{1}{6}$ грамм-молекулы, т. е. $158,03 : 5 = 31,61$ г. Таким образом, для нахождения грамм-эквивалента окислителя нужно грамм-молекулу его разделить на число электронов, приобретаемых одной молекулой в данной реакции.

Подобно этому грамм-эквиваленты восстановителей находят делением грамм-молекулы на число электронов, теряемых одной молекулой вещества в рассматриваемой реакции. Так, в приведенных уравнениях грамм-эквивалент сульфата железа FeSO_4 равен грамм-молекуле (151,92 г), а грамм-эквивалент сульфата хрома $\text{Cr}_2(\text{SO}_4)_3$ составляет $\frac{1}{6}$ грамм-молекулы: $392,22 : 6 = 65,37$ г.

Величины грамм-эквивалентов у окислителей и восстановителей зависят от реакции, в которой участвует вещество. Если грамм-эквивалент перманганата калия, взаимодействующего с восстановителем в кислой среде, равен $\frac{1}{5}$ грамм-молекулы, то при реакции в щелочной (или нейтральной) среде он составляет уже $\frac{1}{3}$ грамм-молекулы: $158,03 : 3 = 52,67$ г. Ведь реагируя в щелочном растворе, каждая молекула KMnO_4 приобретает только три электрона.

Ход рассуждений, применяемый при нахождении грамм-эквивалентов окислителей и восстановителей, не противоречит вычислению грамм-эквивалентов веществ в обменных реакциях. Правда, в последнем случае весовые отношения между веществами определяются числом участвующих в реакции зарядов, а не электронов. Вычислим, например, грамм-эквиваленты CaCl_2 и $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$, пользуясь уравнением



Существо этой реакции сводится к соединению катионов Ca^{2+} с анионами SO_4^{2-} . При этом молекула CaCl_2 образует один ион Ca^{2+} и, следовательно, участвует в реакции двумя положительными зарядами. Отсюда и грамм-эквивалент CaCl_2 равен $\frac{1}{2}$ грамм-молекулы. Молекула $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$ участвует в данной реакции тремя ионами SO_4^{2-} , несущими в общей сложности шесть отрицательных зарядов. Поэтому грамм-эквивалент сульфата алюминия равен $\frac{1}{6}$ грамм-молекулы.

Чтобы определить грамм-эквивалент какого-нибудь вещества (Э), необходимо грамм-молекулярный вес его (М) разделить на

число электронов или зарядов (n), с которым связано участие одной молекулы вещества в данной реакции ($\mathcal{E} = m/n$)

В то время как при титровании в кислой среде образуются почти безцветные Mn^{+2} ионы, остающиеся в растворе в щелочной или нейтральной среде, выпадающий темно- бурый осадок сильно затрудняет фиксирование точно эквивалентности по окраске небольшого избытка перманганата при титровании. Поэтому в титриметрическом анализе используют чаще всего реакции окисления перманганатом в кислой среде.

2.1. Приготовление и хранение рабочего титрованного раствора перманганата калия $KMnO_4$

Титрование перманганатом проводят без индикаторы. Поскольку одна капля раствора $KMnO_4$ даже при концентрации его, равно 0,01 н., окрашивает в конце титрования 50 мл раствора в отчетливый розовый цвет нет надобности употреблять 0,1 н. растворы перманганата. Обычно применяют его 0,02 + 0,05 н. растворы.

Перманганат всегда содержит примеси продуктов восстановления, например MnO_2 . Кроме того от легко разлагается под влиянием восстановителей — аммиака, органических веществ, попадающих в воду с пылью, и т.п. Вследствие этого концентрация раствора $KMnO_4$ в первое время после приготовления несколько уменьшается. Отсюда следует, что приготовить титрованный раствор перманганата по точной навеске нельзя. Титр его необходимо устанавливать не ранее чем через 7- 10 дней после приготовления раствора. За это время окисление присутствующих в растворе восстановителей успеет закончиться и титр $KMnO_4$ перестанет изменяться. Если раствор $KMnO_4$ прокипятить, то окисление восстановителей сильно ускоряется и всю операцию приготовления его можно закончить за 1-2 час.

Кроме того чтобы раствор $KMnO_4$ был достаточно устойчивым и титр его не изменялся, осадок MnO_2 , присутствовавший в нем в качестве примеси, а также образовавшийся в результате окисления $KMnO_4$ органических веществ и аммиака; которые содержатся в воде необходимо удалить, так как от каталитически ускоряет разложение $KMnO_4$.

Титрованный раствор перманганата калия KMnO_4 нельзя приготовить растворением точной навески: продажный перманганат калия содержит ряд примесей. Кроме того, концентрация перманганата калия, переведенного в раствор, заметно понижается, так как он расходуется на взаимодействие с аммиаком, органическими веществами и другими восстановителями, присутствующими в воде. Поэтому нормальность раствора KMnO_4 устанавливают обычно лишь через 5-7 дней после его приготовления. Исходными веществами для этого служат свежеперекристаллизованная щавелевая кислота $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ или ее соли $\text{Na}_2\text{C}_2\text{O}_4$ и $(\text{NH}_4)_2\text{C}_2\text{O}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$.

Приготовление 500 мл приблизительно 0,05 н. раствора KMnO_4 .

Нормальность раствора KMnO_4 устанавливают, исходя из реакции, протекающей в кислой среде. В этом случае грамм-эквивалент KMnO_4 равен 5, грамм-молекулы, т. е. $158,03 : 5 = 31,61$ г. Теоретически для приготовления 0,5 л 0,05 н. раствора следовало бы взять: $31,61 \cdot 0,05 \cdot 0,5 = 0,7903$ г KMnO_4 . Но, учитывая, что продажный препарат не совсем чист и, кроме того, часть KMnO_4 расходуется на окисление присутствующих в воде восстановителей, отвесьте на теххимических весах 0,8 г KMnO_4 . Навеску растворите в 500 мл воды следующим образом. Приливайте в стакан с навеской небольшие порции горячей воды, время от времени сливая жидкость с кристаллов в специально приготовленную склянку. Растворение ускоряйте путем непрерывного перемешивания. Когда вся навеска перейдет в раствор, прилейте к нему оставшуюся воду, тщательно перемешайте, закройте пробкой, оберните черной бумагой и оставьте стоять. При хранении раствора на свету происходит разложение перманганата калия:



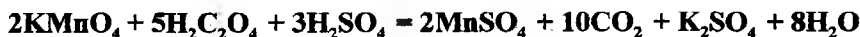
Тот же осадок марганцеватистой кислоты H_2MnO_3 выделяется в результате взаимодействия KMnO_4 с восстановителями.

Хранить раствор перманганата нужно в темноте или в склянках из темного стекла, так как свет ускоряет разложение KMnO_4 по реакции:



Склянку закрывают пробкой и хранят в темноте. После истечения времени хранения раствора сифоном осторожно сливают жидкость с осевших хлопьев MnO_2 (или профильтровывают через стеклянный фильтрующий тигель).

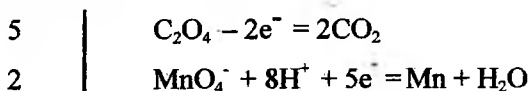
Приготовление исходного раствора щавелевой кислоты. Перманганат калия взаимодействует со щавелевой кислотой в сернокислой среде по уравнению



Аналогично взаимодействует он и с оксалатами:



В этих реакциях окисляются анионы $\text{C}_2\text{O}_4^{2-}$. Каждый из них, теряя 2 электрона, превращается в две электронейтральные молекулы CO_2 . Зато Mn^{+7} , наоборот, приобретая по 5 электронов, восстанавливается до Mn^{2+} :



Очевидно, грамм-эквивалент щавелевой кислоты $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, которой мы воспользуемся как исходным веществом, равен $\frac{1}{2}$ грамм- молекулы, т. е. $126,07 : 2 = 63,04$ г. Для приготовления 100 мл 0,05 н. раствора нужно взять: $63,04 \cdot 0,05 \cdot 0,1 = 0,3152$ г щавелевой кислоты.

Возьмите навеску $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ на аналитических весах, растворите ее в мерной колбе емкостью 100 мл, доведите объем раствора водой до метки и тщательно перемешайте. Вычислите титр и нормальность исходного раствора щавелевой кислоты.

Допустим, что навеска щавелевой кислоты составила 0,2988 г, тогда

$$T = \frac{0,9088}{100} = 0,002988 \text{ г/мл}$$

$$\text{а нормальность } N = \frac{T \cdot 1000}{9} = \frac{0,04741 \cdot 10,00}{9,15} = 0,05181$$

Установка нормальности раствора перманганата калия по щавелевой кислоте.

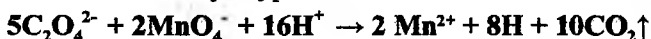
Хорошо вымытую бюретку с краном промойте раствором перманганата калия и подготовьте к титрованию. Ополосните пипетку рабочим раствором щавелевой кислоты и перенесите 10,00 мл его в коническую колбу. Прилейте 8—10 мл 2 н.

H_2SO_4 , нагрейте до 70—80° С (не допуская кипения, при котором щавелевая кислота разлагается) и горячий раствор титруйте перманганатом калия.

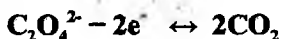
Раствор $KMnO_4$ приливайте медленно, по каплям, при непрерывном взбалтывании жидкости. Каждую следующую каплю добавляйте лишь после того, как обесцветилась предыдущая. Первоначально обесцвечивание перманганата будет происходить медленно, но затем по мере образования сульфата марганца $MnSO_4$ играющего роль катализатора, оно ускорится. Титрование прекратите, когда избыточная капля перманганата сообщит раствору бледную мадиновую окраску, не исчезающую в течение 1—2 мин. Объемы раствора перманганата калия отсчитывайте по верхнему краю мениска, так как нижний плохо виден. Повторите титрование 2—3 раза, из сходящихся отсчетов возьмите среднее и вычислите нормальность раствора перманганата калия. Например, если на титрование 10,00 мл 0,04741 н. раствора щавелевой кислоты пошло в среднем 9,15 мл раствора перманганата калия, то нормальность его:

$$N_{KMnO_4} = \frac{0.04741 \cdot 10.00}{9.15} = 0.05181$$

Протекающая при титровании этих веществ перманганатом суммарная реакция соответствует уравнению:



Окисление $C_2O_4^{2-}$ ионов происходит по схеме:

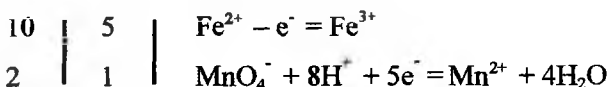
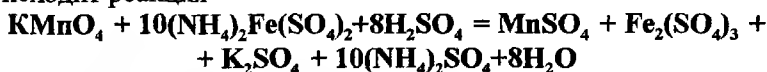


Следовательно, грамм — эквиваленты $Na_2C_2O_2$ и $H_2C_2O_2 \cdot 2H_2O$ равны соответственно:

$$\mathfrak{E}_{Na_2C_2O_2} = \frac{134,00}{2} + 67,00 \text{ гр.} \quad \mathfrak{E}_{H_2C_2O_2 \cdot 2H_2O} = \frac{126,06}{2} = 63,03 \text{ гр.}$$

2.2. Определение железа в растворе соли Мора

Определение содержания Fe^{2+} в растворах считают одним из важнейших применений перманганатометрии. Рассмотрим перманганатометрическое определение Fe^{2+} в растворе соли Мора, имеющей состав $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4 \cdot \text{FeSO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ или $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4 \cdot \text{FeSO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$. При титровании перманганатом раствора этой соли в кислой среде происходит реакция



В данном случае грамм-эквивалент соли Мора равен ее грамм-молекуле. Поэтому и грамм-эквивалент железа равен его грамм-атому, т. е. 55,85 г.

Ход определения. В мерную колбу емкостью 100 мл возьмите для анализа немного раствора соли Мора, доведите объем его водой до метки и перемешайте.

Ополосните полученным раствором пипетку, перенесите 10,00 мл его в коническую колбу, подкислите 8-10 мл 2 н. H_2SO_4 и на холоду (при нагревании Fe^{2+} окисляется кислородом воздуха до Fe^{3+}) титруйте рабочим раствором KMnO_4 до появления бледно-малиновой окраски, не исчезающей при встряхивании в течение 1—2 мин. Повторите титрование несколько раз, возьмите среднее из отсчетов и вычислите количество граммов железа в анализируемом растворе.

Допустим, что на титрование 10,00 мл раствора соли Мора пошло в среднем 12,50 мл 0,05181 н раствора KMnO_4 . Тогда нормальность раствора соли Мора

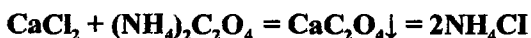
$$N = \frac{0.05181 \cdot 12.50}{10.00} = 0.06476$$

Умножив нормальность на грамм-эквивалент железа (55,85 г), мы нашли бы содержание его в 1 л раствора, но анализировались лишь 100 мл раствора. Количество граммов Fe^{2+} в них будет равно: $0,06476 \cdot 55,85 \cdot 0,1 = 0,1615$ г.

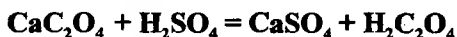
Определение имеет большое практическое значение, так как соли двухвалентного железа используют в сельском хозяйстве.

2.3. Определение содержания кальция в растворе

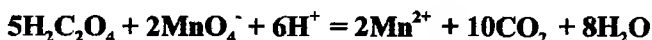
Катион Ca^{2+} не отдает электронов, не может быть восстановителем и не реагирует с KMnO_4 . Поэтому количество его нельзя определять непосредственным титрованием раствора перманганатом. Определение выполняют косвенным методом. Из анализируемого раствора ионы Ca^{2+} осаждают действием щавелевой кислоты или оксалата, как и в весовом анализе:



Осадок оксалата кальция CaC_2O_4 отфильтровывают, промывают и обрабатывают горячей разбавленной серной кислотой. При этом в раствор переходит эквивалентное кальцию количество щавелевой кислоты:



Щавелевую кислоту титруют рабочим раствором перманганата калия:



Вычисление делают, имея в виду, что грамм-эквивалент $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4$ в данном случае равен $1/2$ грамм-молекулы, а грамм-эквивалент Ca^{2+} соответственно $1/2$ его грамм-атома, т. е. 20,04 г.

Результаты определений по этому методу зависят от полноты промывания осадка CaC_2O_4 . Ведь если в осадке останется оксалат аммония $(\text{NH}_4)_2\text{C}_2\text{O}_4$, то количество ионов $\text{CaC}_2\text{O}_4^{2-}$, титруемых впоследствии перманганатом, уже не будет эквивалентно количеству кальция. В то же время оксалат кальция заметно растворим даже в холодной воде и излишнее промывание его недопустимо. Кроме того, неправильные результаты могут получиться, если не весь осадок CaC_2O_4 будет разложен серной кислотой.

Ход определения. В химический стакан возьмите для анализа немного раствора соли Ca^{2+} (обычно он содержит около 0,05 г Ca^{2+}). Прилейте к нему 5—6 мл 1 н. раствора щавелевой кислоты и нагрейте смесь до кипения. Затем, добавив 2—3 капли метилового

оранжевого, медленно нейтрализуйте жидкость аммиаком до пере-
хода красной окраски индикатора в желтую. Содержимому стакана
дайте постоять до тех пор, пока осадок оксалата кальция CaC_2O_4
соберется на дне. После этого профильтруйте прозрачный раствор
через фильтр «синяя лента», 2—3 раза промойте осадок в стакане
холодной водой путем декантации, перенесите его на фильтр, 1—2
раза ополосните водой дно и стенки стакана. На фильтре осадок
промойте 5—6 раз небольшими порциями холодной воды.

Затем наклоните воронку над стаканом, в котором производилось
осаждение, и смойте в него основную часть осадка. Установите
воронку в штативе и несколько раз пропустите через фильтр по
5—10 мл горячей разбавленной (1 : 5) серной кислоты. Фильтрат
собирайте в тот же стакан с осадком. Содержимое стакана хорошо
перемешайте и нагрейте до полного разложения оксалата кальция.

Горячую жидкость титруйте рабочим раствором KMnO_4 до появ-
ления слабой малиновой окраски, не исчезающей в течение 1—2 мин
(так же, как и при установке нормальности раствора перманганата ка-
лия по щавелевой кислоте).

Количество Ca^{2+} в исследуемом растворе вычислите по формуле

$$Q = N_{\text{KMnO}_4} \cdot V_{\text{KMnO}_4} \cdot 0.001 \cdot \text{ЭCa}$$

где $Q = N_{\text{KMnO}_4} \cdot V_{\text{KMnO}_4} \cdot 0.001 \cdot \text{ЭCa}$ — нормальность раствора
 KMnO_4 ; V_{KMnO_4} — объем его, мл; ЭCa — грамм-эквивалент Ca^{2+} .

Если на титрование выделившейся щавелевой кислоты пошло
22,75 мл 0,05181 н. раствора перманганата калия, то получим:

$$Q_{\text{Ca}} = 0.05181 \cdot 22.75 \cdot 0.001 \cdot 20.04 = 0.02362 \text{ г.}$$

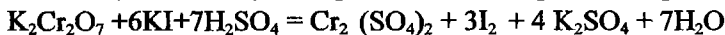
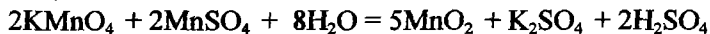
Иногда это определение выполняют иначе. Осаждают Ca^{2+}
отмеренным объемом раствора оксалата аммония $(\text{NH}_4)_2\text{C}_2\text{O}_4$ извест-
ной концентрации.

Не вошедший в реакцию остаток ионов $\text{C}_2\text{O}_4^{2-}$ оттитровывают пер-
манганатом. Затем находят количество $(\text{NH}_4)_2\text{C}_2\text{O}_4$, прореагировавшее
с Ca^{2+} , а по нему — и количество самого кальция. Однако этот метод
менее точен. Перманганатометрию широко используют для опреде-
ления Ca^{2+} в вытяжках из биологических материалов, для определе-
ния содержания водорастворимых соединений кальция в почве.

Вопросы для самоподготовки

1. Почему не нужен индикатор при перманганатометрических определениях?

2. Чему равны грамм-эквиваленты окислителей и восстановителей в следующих реакциях:



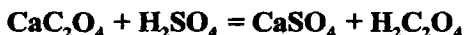
3. Навеску KMnO_4 в 1,8750 г растворили и довели объем раствора водой до 500 мл. Вычислите нормальность раствора для реакции:
а) в кислой среде; б) в щелочной среде.

Ответ: а) 0,1187 н.; б) 0,07122 н

4. Навеску технического железного купороса в 5,7700 г растворили и довели объем раствора водой до 250 мл. На титрование 25,00 мл раствора пошло в среднем 19,34 мл раствора KMnO_4 с титром 0,003100 г/мл. Вычислите процентное содержание FeSO_4 в техническом продукте.

Ответ: 50,0%.

5. К 20,00 мл раствора хлорида кальция прилили избыток раствора оксалата аммония $(\text{NH}_4)_2\text{C}_2\text{O}_4$, отфильтровали полученный осадок, промыли его и обработали разбавленной серной кислотой:



6. Освободившуюся при этом щавелевую кислоту оттитровали 0,1 н. раствором KMnO_4 , которого пошло 24,50 мл. Вычислите титр и нормальность раствора CaCl_2 .

Ответ: 0,01359 г/мл и 0,1225 н.

7. Какая реакция лежит в основе количественных определений по методу перманганатометрии?

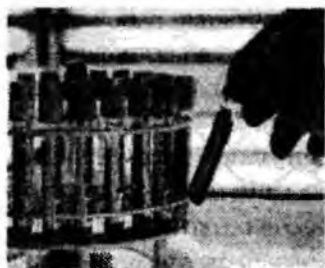
8. Как готовится рабочий раствор для перманганатометрии?

9. Какая кислота применяется для подкисления титруемых растворов в методе перманганатометрии и почему?

10. Каким требованиям должны отвечать окислительно-восстановительные реакции, лежащие в основе количественных определений?

11. Как определяется точка эквивалентности в методе перманганатометрии?

12. Назовите исходное вещество для определения точной концентрации раствора перманганата калия
13. Почему в перманганатметрии возможно титрование без специального индикатора?
14. Почему в некоторых перманганатметрических определениях производят титрование горячих растворов?
15. Как определяется точка эквивалентности в методе перманганатметрии.
16. Назовите исходное вещество для определения точной концентрации раствора перманганата калия.
17. На титрование 10 мл 0,1 н. раствора щавелевой кислоты пошло 9,80 мл. раствора KMnO_4 . Вычислите нормальность раствора KMnO_4 . **Ответ 0,1020н.**
18. Какое вещество является катализатором при перманганатометрических определениях?
19. Напишите уравнение реакции, проходящих при титровании щавелевой кислоты перманганатом калия.
20. Опишите процесс определения титра раствора перманганата калия по щавелевой кислоте.
21. Опишите определение железа (II) методом перманганатометрии.
22. Почему титр раствора KMnO_4 устанавливают спустя некоторое время после его раствора?
23. Какую навеску $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ следует взять для приготовления 25 мл 0,05 н. раствора $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4$? **Ответ 0,0788г.**
24. Почему определение железа перманганатметрически ведут в холодном растворе?



Глава XV. ЙОДОМЕТРИЯ ТЕОРЕТИЧЕСКАЯ ЧАСТЬ

1. Сущность метода йодометрии

Атомы йода, как и других галогенов, обладают свойством отнимать электроны у веществ-восстановителей. Поэтому элементарный йод обычно ведет себя в реакциях как окислитель:



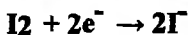
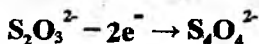
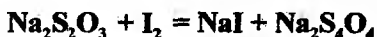
Анионы I^- , наоборот, легко отдают свои электроны веществам-окислителям и, следовательно, играют в реакциях роль восстановителей:



Эти свойства йода и его ионов I^- лежат в основе йодометрии.

Известно, что свободный йод окрашивает крахмал в синий цвет. Если к раствору какого-нибудь восстановителя прибавить крахмал и титровать йодом, то после достижения точки эквивалентности избыточная капля йода вызовет не исчезающую синюю окраску. Можно поступить и наоборот, т. е. к раствору йода в присутствии крахмала постепенно приливать восстановитель. В этом случае точку эквивалентности определяют по обесцвечиванию синей окраски.

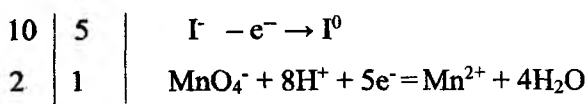
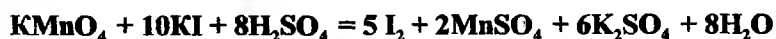
Йодометрическое определение восстановителей широко применяют в объемном анализе. Например, при действии йодом на тиосульфат натрия происходит реакция



Молекула йода I_2 отнимает по одному электрону у двух ионов S_2O_3 и окисляет их до тетрагидрат-иона $S_4O_6^{2-}$ (аниона тетрагидратной кислоты $H_2S_4O_6$). Атомы йода восстанавливаются за счет этого до ионов I^- . Зная нормальность раствора йода и затраченные на титрование объемы, вычисляют количество тиосульфата натрия $Na_2S_2O_3$ в анализируемой жидкости. С помощью рабочего раствора йода определяют также содержание других восстановителей: мышьяковистой, сернистой и сероводородной кислот, их солей, хлорида олова (II) $SnCl_2$ и др.

При одометрическом определении окислителей поступают иначе. К исследуемому раствору прибавляют избыток йодида калия, из которого окислитель выделяет строго эквивалентное количество свободного йода. Последний оттитровывают раствором восстановителя в присутствии крахмала и вычисляют содержание окислителя.

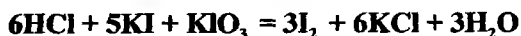
Если к подкисленному раствору перманганата калия, т. е. сильного окислителя, добавить йодид калия, то произойдет следующая реакция:



В ходе ее перманганат окисляет йоны до эквивалентного количества йода I_2 . Йод можно оттитровать таким восстановителем, как тиосульфат натрия $Na_2S_2O_3$ и вычислить нормальность раствора $KMnO_4$. Этот путь используют также и для определения других окислителей: «активного» хлора в хлорной извести, брома в природных водах, меди в ее солях, рудах и сплавах, хрома в хроматах и дихроматах, марганца в его соединениях и т. п.

Таким образом, при йодометрических определениях применяют рабочий раствор йода I_2 для прямого титрования восстановителей и рабочий раствор тиосульфата натрия $Na_2S_2O_3$ для определения окислителей (и для обратного титрования восстановителей).

Йодометрически определяют и содержание кислот в растворах, например:



Количество свободного йода, выделившееся в результате реакции, эквивалентно израсходованным ионам H^+ . Поэтому, оттитровав йод тиосульфатом, вычисляют нормальность (или количество) соляной кислоты.

Косвенный способ йодометрического определения окислителей и кислот называют методом замещения, так как при этом вещества, не взаимодействующие с рабочим раствором тиосульфата натрия, замещают эквивалентным количеством йода, который и титруют.

Преимущество йодометрических определений перед другими состоит в большой точности, которая обусловлена высокой чувствительностью используемого индикатора (крахмала). Однако йодометрия имеет и особенности, ограничивающие ее применение.

Известно, что при повышении температуры йод улетучивается, синяя окраска крахмала, обусловленная присутствием молекул I_2 , исчезает при нагревании раствора. Поэтому йодометрические определения выполняют только на холоду. Горячие растворы непригодны для этих целей.

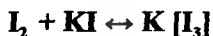
Недопустимо титрование йодом и сильнощелочных растворов. Взаимодействуя со щелочами (и карбонатами щелочных металлов), он образует соединения, не действующие на крахмал:



Кроме того, крахмал адсорбирует значительные количества йода и очень медленно отдает их в раствор. Поэтому, чтобы избежать ошибки при титровании йода тиосульфатом, крахмал прибавляют в самом конце, когда йода в растворе остается мало и бурая жидкость становится бледно-желтой.

Некоторые из реакций йодометрии обратимы, т. е. не идут до конца. Однако, изменяя концентрацию H^+ , можно как бы заставить их протекать в нужном направлении. При этом повышение концентрации ионов H^+ нередко увеличивает скорость окисления Γ до молекул йода I_2 . Если она все-таки остается недостаточной, то для завершения реакции смесь окислителя с раствором йодида калия оставляют стоять на 10—15 мин и лишь после этого титруют тиосульфатом.

При йодометрическом определении окислителей иодида калия берут в несколько раз больше, чем требуется по уравнению, и не только для того, чтобы сместить равновесие реакции в нужном направлении. Дело в том, что получающийся свободный I_2 мало растворим в воде и может выпасть в осадок. В присутствии же избытка иодида калия этого не происходит, так как иод растворяется в иодиде с образованием комплексного соединения - полииодида калия:



В процессе титрования тиосульфатом равновесие этой реакции смещается влево, полииодид постепенно разлагается, посылая в раствор все новые и новые количества йода.

Нормальность рабочего раствора тиосульфата натрия можно установить по навеске химически чистого йода. Однако получение его довольно затруднительно. Обычно ее устанавливают по перманганату или дихромату калия и другим окислителям.

Нормальность рабочего раствора йода устанавливают по титрованному раствору тиосульфата натрия $Na_2S_2O_3$.

Располагая рабочим раствором перманганата калия, можно принять следующий порядок работы. Сначала готовят раствор тиосульфата натрия и устанавливают нормальность титрованием йода, выделенного из раствора иодида калия определенным образом раствора перманганата калия. Затем готовят раствор йода и устанавливают нормальность его по тиосульфату $Na_2S_2O_3$. Имея оба рабочих раствора, определяют количество какого-либо восстановителя, например мышьяковистой кислоты.

2. Крахмал как индикатор йодометрии

Крахмал не растворяется в воде. Однако нагреванием взвеси его до кипения удается получить коллоидный раствор, который и используют в йодометрии.

Чувствительность крахмала к водному раствору йода довольно велика, но она еще более увеличивается в присутствии иодида калия KI . Поэтому считают, что крахмал образует адсорбционное соединение синего цвета в присутствии полииодид-иона. С повы-

шением температуры чувствительность иодкрахмальной реакции сильно снижается.

Как уже говорилось, крахмал добавляют к раствору в конце титрования, когда почти весь йод оттитрован. Объясняется это не только тем, что крупные сгустки крахмала медленно отдают адсорбированный йод и плохо обесцвечиваются тиосульфатом. Помимо этого, крахмал обладает свойством частично восстанавливать некоторые окислители. При титровании же восстановителей, например, хлорида олова (II) SnCl_2 , рабочим раствором иода крахмал приливают с самого начала. Чтобы приготовить коллоидный раствор крахмала, берут около 2 г крахмала, растирают с небольшим количеством воды, полученную кашку вливают в 0,5 л кипящей дистиллированной воды, кипятят еще 2-3 мин и дают остыть. Раствор должен быть совершенно прозрачным и не иметь комочков крахмала. Он сравнительно мало устойчив; в нем быстро размножаются микроорганизмы. Для стерилизации при растирании крахмала с водой добавляют немного иодида ртути, хлорида цинка или салициловой кислоты. Иногда вместо этого приготовленный уже индикатор нагревают 2-3 ч на водяной бане. Стерилизованный раствор сохраняется в закрытой склянке длительное время. Обычно на 50 мл титруемого раствора берут 2-3 мл индикатора.

Если индикатор приготовлен правильно, то с каплей 0,1 н. раствора йода он дает чисто синюю окраску. Раствор крахмала, дающий с йодом фиолетово-красное окрашивание, для работы непригоден; его нужно заменить свежеприготовленным.

Нужно иметь в виду, что растворы крахмала являются хорошим питательным субстратом для микроорганизмов и потому скоро портятся. С каплей 0,02н. раствора йода, прибавленной к 50 мл воды, 2-3 мл раствора крахмала должны давать синюю окраску. Если она получается не синей, а фиолетовой или буроватой, это указывает на непригодность крахмала в качестве индикатора.

ПРИМЕНЕНИЕ ЙОДОМЕТРИИ

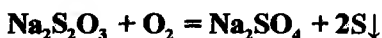
3. Приготовление рабочего титрованного раствора тиосульфата натрия

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

Приготовление 100 мл приблизительно 0,05 н. раствора тиосульфата натрия. Грамм-эквивалент $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ определяют по его реакции с йодом в которой каждая молекула тиосульфата теряет один электрон. Следовательно, восстановительный грамм-эквивалент $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ равен его грамм-молекуле, т. е. 248,21 г. Для приготовления 0,1 л приблизительно 0,05 н. раствора требуется $248,21 \cdot 0,05 \cdot 0,1 = 1,241$ г $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$.

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

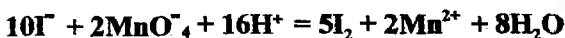
В водных растворах тиосульфат разлагается под действием кислорода воздуха и углекислоты:



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

Установка нормальности раствора тиосульфата натрия по перманганату калия. В коническую колбу прилейте сначала 10-15 мл 10% - ного раствора иодида калия, затем 10-15 мл 20%-ной серной кислоты и, наконец, точно (с помощью пипетки или бюретки) 10,00

мл титрованного раствора KMnO_4 . В результате реакции выделяется свободный йод:



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

После этого разбавьте смесь 100 мл воды и медленно при перемешивании приливайте из бюретки раствор $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ до перехода темно-бурой окраски жидкости в соломенно-желтую. Добившись этого, прилейте 3 мл крахмала и продолжайте титровать раствором тиосульфата. Наконец, когда окраска жидкости станет чисто синей, осторожно прибавляйте тиосульфат натрия, взбалтывая содержимое колбы после каждой прибавленной капли. Окраска крахмала должна исчезнуть от одной избыточной капли тиосульфата. Повторив титрование 2-3 раза, возьмите среднее из сходящихся отсчетов.

Приступая к вычислению, учтите, что 1 грамм-эквивалент KMnO_4 выделяет при реакции 1 грамм-эквивалент I_2 и на титрование последнего расходуется также 1 грамм-эквивалент $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$. Таким образом, количества KMnO_4 и $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ оказываются эквивалентными, хотя эти вещества непосредственно не реагируют друг с другом. Это позволяет сделать вычисление по уравнению $N_1V_1=N_2V_2$.

Допустим, что на 10,00 мл 0,05181 н. раствора KMnO_4 после выделения эквивалентного количества йода пошло в среднем 10,66 мл раствора тиосульфата натрия. Тогда

$$N_{\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3} = \frac{10,00 \cdot 0,05181}{10,66}$$

4. Приготовление рабочего титрованного раствора йода

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

Приготовление 100 мл приблизительно 0,05 н. раствора йода. Взаимодействуя с $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$, каждая молекула I_2 присоединяет два электрона. Поэтому грамм-эквивалент йода составляет $\frac{1}{2}$ грамм-молекулы, т. е. $253,82 : 2 = 126,91$ г. Для приготовления 0,1 л 0,05 н. раствора нужно взять $126,91 \cdot 0,05 \cdot 0,1 = 0,6346$ г.

Отвесьте на технохимических весах 0,65 г иода, перенесите навеску в мерную колбу емкостью 100 мл, прилейте туда же 10 мл 25%-ного раствора иодида калия (в котором иод растворяется лучше, чем в воде) и доведите объем жидкости водой до метки. Тщательно перемешайте раствор.

Установка нормальности раствора иода по тиосульфату натрия. Чистую бюретку ополосните рабочим раствором $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ и подготовьте ее к титрованию.

Пипетку промойте раствором иода. Отмерьте в коническую колбу 10,00 мл раствора иода и титруйте его рабочим раствором тиосульфата натрия. Когда бурая окраска жидкости сменится соломенно-желтой, прилейте 2 мл крахмала и продолжайте титровать. Появившееся синее окрашивание должно исчезнуть от одной избыточной капли тиосульфата. Повторите титрование несколько раз, возьмите среднее из сходящихся отсчетов и вычислите, как обычно, нормальность раствора иода.

Например, если на титрование 10,00 мл раствора иода пошло в среднем 9,70 мл 0,04841 н. раствора $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$, то нормальность

$$N = \frac{9.70 \cdot 0.04841}{10.00} = 0.04696$$

5. Определение мышьяка в растворе арсенита натрия

Иодометрическое определение мышьяка (III) основано на окислении арсенитов до арсенатов свободным иодом:



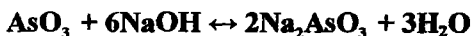
или в ионном виде:



Однако эта реакция обратима; чтобы довести ее до конца, необходимо возможно полнее связывать как уже имеющиеся в растворе ионы H^+ , так и те, которые образуются при самой реакции. Но так как нейтрализация щелочью в данном случае невозможна ионы H^+ связывают действием гидрокарбоната натрия NaHCO_3 :



Определение мышьяка в растворе арсенита натрия Na_3AsO_3 имеет еще одну особенность. Обычно арсенит натрия получают растворением полтораоксида мышьяка в едком натре:



Следовательно, раствор Na_3AsO_3 всегда содержит избыток щелочи. Перед определением его приходится нейтрализовать кислотой.

Для проведения определения готовят 250 приблизительно 0,02н. раствора йода. Если раствор был приготовлен не по точной навеске, прежде всего устанавливают его титр.

Йодометрическое определение мышьяка имеет сельскохозяйственное значение, так как арсениты являются инсектицидами.

Соединения мышьяка очень ядовиты, поэтому выполнение этой работы требует особой осторожности и аккуратности.

Ход определения. В мерную колбу емкостью 100 мл возьмите для анализа немного раствора арсенита натрия, прилейте 30-40 мл воды, 2-3 капли фенолфталеина и прибавляйте 2 н. серную кислоту до обесцвечивания малиновой окраски. К нейтрализованному раствору добавьте 2-3 г твердого гидрокарбоната натрия и растворите его (без нагревания), приливая воду. Если малиновая окраска фенолфталеина снова появится, то прибавьте еще несколько капель серной кислоты, чтобы раствор обесцветился. Наконец, доведите объем его водой до метки и хорошо перемешайте.

Ядовитый раствор арсенита пипеткой не отмеривайте, а наполните им бюретку и подготовьте ее к титрованию. Затем в коническую колбу перенесите 10,00 мл рабочего раствора йода и титруйте его из бюретки раствором арсенита, прибавив в конце 2 мл крахмала. Титрование прекратите при обесцвечивании раствора от одной избыточной капли арсенита.

Повторив титрование несколько раз, возьмите среднее из сходящихся отсчетов, найдите нормальность раствора арсенита натрия и количество мышьяка в 100 мл анализируемого раствора. Учтите, что, взаимодействуя с йодом, молекула Na_3AsO_3 теряет два электрона. Следовательно, восстановительный грамм-эквивалент арсенита равен $\frac{1}{2}$ грамм-молекулы, а грамм-эквивалент самого мышьяка равен $\frac{1}{2}$ грамм-атома, т. е. $74,91 : 2 = 37,46$ г.

Допустим, что на титрование 10,00 мл 0,04696 н. раствора йода пошло в среднем 11,02 мл раствора арсенита. Тогда

$$N_{Na_2As_4} = \frac{10.00 \cdot 0.04696}{11.02} = 0.04261$$

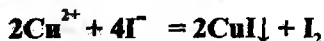
Отсюда общее количество мышьяка в 0,1 л раствора

$$Q_{As} = 0.04261 \cdot 37.46 \cdot 0.1 = 0,1596г.$$

6. Определение содержания меди в растворе

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

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



или, в частном случае:



При восстановлении Cu^{2+} йодидом образуется малорастворимый йодид меди (I) CuI ($PP = 10^{-12}$). Грамм - эквиваленты меди и $CuSO_4 \cdot 5H_2O$ равны здесь соответственно грамм-атому (63,54гр. Cu) и грамм-молекуле (249,7гр. $CuSO_4 \cdot 5H_2O$)

Для того чтобы эта обратимая реакция протекала достаточно полно в нужном направлении, необходим большой избыток KI . Несмотря на то что ионы H^+ в этой реакции не участвует, для подавления гидролиза солей меди (II), полезно создать слабокислую среду.

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

Реакция протекает количественно слева направо из-за образования малорастворимого йодида меди CuI . Такому течению реакции способствует действие большим избытком йодида калия. Кроме того, для предотвращения гидролиза соли Cu^{2+} анализируемый раствор обязательно подкисляют.

Ход определения. В мерную колбу емкостью 100 мл возьмите для анализа немного раствора сульфата меди. Подкислите раствор 3 мл 2н. серной кислоты, доведите объем его водой до метки и хорошо перемешайте.

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

Побуревшую от выделившегося йода жидкость титруйте из бюретки тиосульфатом натрия до тех пор, пока окраска станет соломенно-желтой. После этого прибавьте 3 мл крахмала и продолжайте титровать до обесцвечивания синего раствора от одной избыточной капли тиосульфата. Повторите титрование, как обычно, несколько раз, возьмите среднее из сходящихся отсчетов, самостоятельно вычислите нормальность раствора сульфата меди и количество граммов меди в 100 мл анализируемого раствора. Учтите, что окислительный грамм-эквивалент $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ равен грамм-молекуле, т. е. 249,7 г, а грамм-эквивалент меди равен ее грамм-атому (63,54 г).

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

7. Определение содержания меди в хлорокиси меди

Хлорокись меди - сельскохозяйственный ядохимикат состава $\text{CuCl}_2 \cdot 3\text{Cu}(\text{OH})_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ Препарат выпускается в виде смачивающегося порошка (для опрыскивания) или дуста (для опыливания) зеленого цвета. Хлорокись меди практически не растворима в воде, но легко растворяется в соляной, серной и азотной кислотах. Йодометрическое определение содержания меди в хлорокиси меди принципиально не отличается от определения меди в растворе ее сульфата. Различия состоят только в технике определения.

Ход определения. Точную навеску хлорокиси меди - около 0,2 г, взятую на аналитических весах, перенесите в коническую колбу, прилейте 200 мл 0,1 н. раствора серной кислоты, добавьте 1 г ио-

дида калия и 20 мл 40%-ной уксусной кислоты. Перемешайте содержимое колбы, накройте часовым стеклом и оставьте на 10 мин для завершения реакции.

Побуревшую от выделившегося йода смесь титруйте из бюретки 0,1 н раствором тиосульфата натрия до соломенно-желтой окраски. Прилейте 3 мл крахмала и продолжайте титровать до обесцвечивания синего раствора от одной избыточной капли тиосульфата. Повторите определение несколько раз и возьмите среднее из сходящихся отсчетов титрования.

Процентное содержание меди в хлорокиси меди вычислите по формуле:

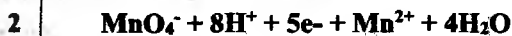
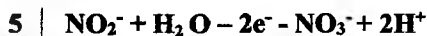
$$\text{Cu, \%} = \frac{V \cdot 100 \cdot 0,006357}{H}$$

где V - объем 0,1 н. раствора тиосульфата натрия, пошедший на титрование, мл;

H - навеска хлорокиси меди, г; 0,006357 — коэффициент для пересчета результатов титрования йода на медь

8. Определение содержания нитрита в растворе

В нейтральном или щелочном растворе перманганат не действует на нитриты, но в кислой среде легко окисляет нитрит до нитрата:



Однако подкислять раствор нитрита недопустимо, так как при этом образуются летучие оксиды — одноокись и двуокись азота. Поэтому подкисляют раствор перманганата калия и к определенному объему его, взятому в избытке приливают известный объем раствора нитрита натрия. По завершении этой реакции, идущей довольно медленно, к смеси добавляют иодид калия, который избыточным перманганатом окисляется до свободного йода. Последний оттитровывают рабочим раствором тиосульфата натрия.

Ход определения. В мерную колбу емкостью 100 мл возьмите немного раствора нитрита натрия, разбавьте водой до метки и хорошо перемешайте

В коническую колбу налейте из бюретки 40 мл рабочего раствора перманганата калия, подкислите его 15 мл 2 н. серной кислоты и внесите пипеткой 20 мл приготовленного раствора нитрита натрия. Для завершения реакции закройте колбу пробкой и оставьте на 10 мин, осторожно взбалтывайте.

Затем к раствору, содержащему избыток перманганата калия, прибавьте 2 г твердого иодида калия, перемешайте смесь и дайте колбе постоять 3-5 мин. Разбавьте раствор 100 мл дистиллированной воды, прилейте 3 мл крахмала и титруйте выделившийся иод рабочим раствором тиосульфата натрия до обесцвечивания синей окраски. Расход раствора тиосульфата на это титрование обозначьте через V_1

В другую коническую колбу также налейте из бюретки 40 мл раствора перманганата калия, прибавьте 15 мл 2 н. серной кислоты и 2 г иодида калия, перемешайте, оставьте смесь на 3-5 мин. После этого разбавьте смесь 100 мл воды, прилейте 3 мл крахмала и оттитруйте рабочим раствором тиосульфата натрия. Расход тиосульфата натрия на титрование (без участия нитрита) обозначьте через V_2

При этом объем раствора тиосульфата натрия эквивалентный взятому объему раствора нитрита, будет равен $V_2 - V_1$

Зная что грамм-эквивалент NaNO_2 равен $1/2$ грамм-молекулы вычислите титр тиосульфата натрия по нитриту натрия

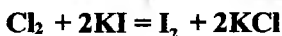
$$T_{\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_2/(\text{NaNO}_2)} = \frac{\mathcal{E}_{\text{NaNO}_2} T_{\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_2}}{1000} \text{ г/мл}$$

Массу нитрита натрия во взятом для анализа объеме раствора вычисляется по формуле:

$$Q = T_{\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_2/(\text{NaNO}_2)} (V_2 - V_1)$$

9. Определение содержания свободного хлора в воде

Определение основано на свойстве хлора вытеснять эквивалентное количество свободного иода из иодидов:



По расходу раствора тиосульфата натрия на титрование иода легко вычислить содержание свободного хлора в воде

Ход определения Отмерьте пипеткой 20 мл анализируемой водопроводной воды, перенесите в коническую колбу прилейте 10-15 мл 10%-ного раствора иодида калия, титруйте выделившийся иод рабочим раствором тиосульфата натрия до соломенно-желтой окраски. Добавьте 1 мл крахмала и синий раствор дотитруйте до обесцвечивания от одной избыточной капли тиосульфата натрия.

Титрование повторите несколько раз и возьмите среднее из сходящихся отсчетов. Содержание хлора (в * на 1 л воды) вычислите по формуле

$$Q = T_{Na_2S_2O_2/Cl} V \cdot 50$$

где $T_{Na_2S_2O_2/Cl} V \cdot 50$ – титр раствора тиосульфата натрия по хлору, г/мл-, V - объем рабочего раствора тиосульфата натрия, затраченный на титрование, мл: 50 - коэффициент для пересчета на 1 л йоды

Вопросы для самоподготовки

1. На чем основано йодометрическое определение восстановителей, окислителей и кислот?

2. Чему равен грамм-эквивалент тиосульфата натрия в реакции взаимодействия его с йодом?

3. Перечислите условия, соблюдение которых обязательно при йодометрическом титровании?

4. Как готовят коллоидный раствор крахмала?

5. К 25,00 мл раствора H_2S прибавили 50,00 мл 0,01960 н. раствора йода. На последующее титрование избытка, не вошедшего в реакцию, пошло 11,00 мл 0,02040 н. раствора $Na_2S_2O_2$. Сколько граммов H_2S содержится в 1 л анализируемого раствора?

6. Какая реакция лежит в основе метода йодометрии?

Ответ: 0,5150 г.

7. Опишите принцип определения окислителей методом йодометрии.

8. Назовите рабочий раствор для йодометрического определения окислителей.

9. Как готовят раствор тиосульфата натрия?
10. Назовите исходное вещество для определения титра тиосульфата натрия.
11. Какой способ титрования применяется для определения окислителей йодометрически?
12. Какую кислоту применяют для подкисления при установке титра тиосульфата натрия по дихромату калия?
13. Напишите уравнение реакции взаимодействия дихромата калия с йодидом калия.
14. Напишите уравнение реакции, которая происходит при титровании тиосульфатом натрия раствора йода.
15. Определить количество йода в растворе, если на титрование пошло 10,30 мл тиосульфата натрия ($T_{\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3/\text{I}_2} = 0.0129$). Ответ: 0,1329 г.



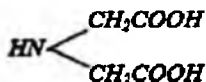
Глава XVI.
**МЕТОДЫ ОБЪЕМНОГО АНАЛИЗА,
 ОСНОВАННЫЕ НА РЕАКЦИЯХ
 КОМПЛЕКСООБРАЗОВАНИЯ
 КОМПЛЕКСОМЕТРИЯ**

Теоретическая часть

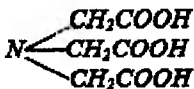
1. Сущность метода комплексометрии

Комплексообразования основана на реакциях, при которых определяемых ионы образуют комплексные соединения с некоторыми органическими реакциями, называемыми комплексоном.

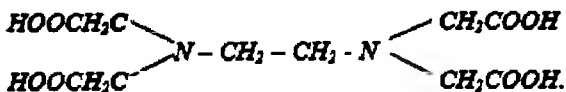
Комплексоны — это группа органических соединений, являющихся производными аминокислот или их производных, из которых простейшей можно считать иминодиуксусную кислоту.



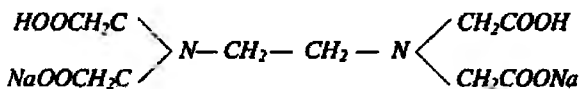
Наиболее распространенными комплексоном является следующие : нитрилотриуксусная кислота, или комплексон I.



этилендиаминтетрауксусная кислота, или комплексон II



В практике технического и агрохимического анализа наиболее широко применяют двунариевую соль этилендиаминтетрауксусной кислоты — комплексон III:

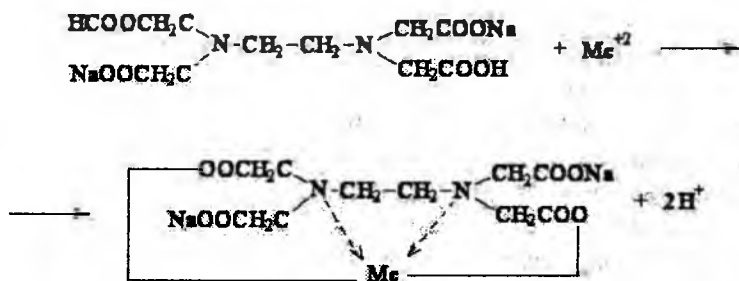


Это соединение обычно называют трилоном Б и обозначают сокращенной формулой $\text{Na}_2\text{H}_2\text{Tr}$

Трилон Б содержит наряду с карбоксильными группами — COOH еще и третичные аминогруппы — N . Поэтому он является не только органической кислотой, дающей соли с различными катионами, но также и комплексообразующим веществом.

Трилон Б образует со многими катионами достаточно прочные и растворимые в воде внутрикомплексные соли. Последние, вообще говоря, получаются в тех случаях, когда катион металла замещает атомы водорода функциональных групп органического соединения и одновременно взаимодействует с другими группами посредством координационной связи.

В случае трилона Б внутрикомплексные соединения образуются путем замещения металлом атомов водорода карбоксильных групп (за счет главных валентностей) и одновременного взаимодействия катиона с атомами азота аминогрупп (за счет координационной валентности). Образование трилоном Б внутрикомплексного соединения с каким-нибудь двухзарядным катионом можно изобразить схемой



Сплошными линиями здесь показаны главные валентности, а стрелками — координационные связи. Трилон Б получил широкое применение в химическом анализе, потому что он образует внутрикомплексные соли с катионами щелочноземельных металлов (Ca^{2+} , Mg^{2+} , Ba^{2+}), которые очень трудно перевести в комплексные

соединения другими способами. Титрование трилоном Б используют для количественного определения этих катионов. Разумеется, при этом приходится устанавливать точку эквивалентности с помощью индикаторов.

Заслуживает внимания комплексометрический метод определения калия в почвах.

2. Основные индикаторы комплексометрии

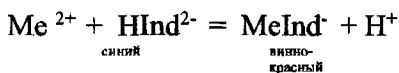
Точку эквивалентности при комплексометрическом титровании определяют несколькими способами.

Реакции комплексообразования сопровождаются обычно выделением ионов водорода в количестве, эквивалентном катионам. Ионы водорода можно определить алкалиметрически с одним из кислотно-основных индикаторов, или индикаторов рН.

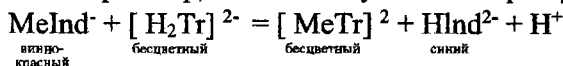
Иногда точку эквивалентности комплексометрического титрования определяют физико-химическими методами. Но чаще всего используют специфические индикаторы-комплексообразователи, т. е. Органические красители, образующие с катионами окрашенные комплексные соединения (так называемые металл-индикаторы). Например, катионы кальция, магния (и некоторые другие) дают с такими индикаторами внутрикомплексные соединения красного цвета. Эти соединения, однако, менее прочны, чем комплексы тех же катионов с трилоном Б. Поэтому при титровании анализируемого раствора трилоном Б ионы металла переходят от индикатора к комплексону и выделяется свободный индикатор, имеющий синюю окраску. Таким образом, в точке эквивалентности красная окраска раствора сменяется синей.

В настоящее время для комплексометрического титрования используют главным образом два специфических индикатора: хромоген черный специальный ЕТ-00 ($C_{20}H_{13}O_7N_3S$) и мурексид ($C_8H_6N_6O_6$).

Хромоген черный специальный ЕТ-00. Анион этого красителя, обозначаемый через $Hind^{2-}$, имеет в щелочной среде синюю окраску. С катионами двухвалентных металлов (магния и других) он образует комплексы винно-Красного цвета:



При последующем титровании трилоном Б эти комплексы разрушаются: ионы металла связываются трилоном в более прочные (менее диссоциирующие) комплексные соединения, а анионы индикатора переходят в раствор, сообщая ему синюю окраску:



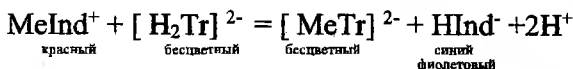
В результате этого винно-красная окраска раствора сменяется синей. Наиболее четко она изменяется в щелочной среде, при pH 8—10. Поэтому к титруемому раствору добавляют аммонийную буферную смесь (NH₄OH+NH₄Cl), которая нейтрализует выделяющиеся при реакции ионы водорода. Переход окраски считают не менее четким, чем в случае кислотно-основных индикаторов.

Обычно 0,5 г хромогена черного растворяют в 10 мл аммонийного буферного раствора и доводят объем жидкости этиловым спиртом до 100 мл. Однако спиртовой раствор индикатора не очень стоек. Поэтому вместо него часто пользуются сухой смесью 1 г хромогена черного со 100 г (или 200 г) индифферентного наполнителя, например химически чистого хлорида натрия. Смесью тщательно растирают в фарфоровой ступке. Перед титрованием вносят в раствор 20—30 мг этой смеси на конце шпателя.

Мурексид представляет собой аммонийную соль пурпурной кислоты. Анион этого индикатора Ind⁻ взаимодействует в щелочной среде с двухзарядными катионами некоторых металлов по схеме



Комплексы металлов с мурексидом, окрашенные в интенсивно красный цвет, также менее устойчивы, чем аналогичные комплексы с трилоном Б. Поэтому при титровании катионы связываются трилоном Б, а анионы индикатора освобождаются и сообщают раствору сине-фиолетовую окраску:



Мурексид чаще всего используют для комплексометрического определения ионов кальция (а также никеля и меди). Комплексы мурексида с ионами бария и магния очень нестойки.

При определении кальция титруемый раствор сильно подщелачивают едким натром до рН не менее 12.

Индикатором служит свежеприготовленный насыщенный водный раствор мурексида. Иногда вместо не очень устойчивого раствора пользуются твердой смесью мурексида с хлоридом натрия (х. ч.) в соотношении 1 : 100 (по массе).

Кроме того, для комплексометрического титрования иногда используют другие индикаторы: пирокатехиновый фиолетовый (ПФ), ксиленовый оранжевый (КО), кислотный хром синий К, сульфоеалициловую кислоту и др.

3. Методы комплексометрического титрования

Существует несколько методов комплексометрического титрования: прямое и обратное титрование, титрование заместителя, алкалиметрическое титрование.

Метод прямого титрования. Анализируемый раствор разбавляют в мерной колбе водой до метки и берут для титрования определенную (аликвотную) часть его пипеткой. Титруют в щелочной среде при рН_т 10; это значение рН поддерживают при помощи аммонийной буферной смеси. Для титрования используют стандартный раствор трилона Б. Индикаторами служат хромоген черный специальный ЕТ-00 или мурексид (иногда - другие индикаторы).

При прямом титровании трилоном Б концентрация определяемого катиона сначала понижается постепенно, но вблизи точки эквивалентности падает очень резко. Это позволяет определять точку эквивалентности по мгновенному изменению окраски индикатора.

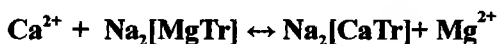
Прямое титрование трилоном Б служит для определения катионов магния, кальция, стронция, бария, цинка, кобальта, никеля, меди, железа (III) и некоторых других.

Метод обратного титрования используют, когда прямое титрование невозможно по тем или иным причинам, например, когда

для определяемого катиона нет подходящего индикатора или комплексообразование протекает слишком медленно.

К анализируемому раствору прибавляют определенный объем стандартного раствора трилона Б, нагревают смесь для завершения реакции, охлаждают и оттитровывают избыток трилона точным раствором сульфата магния (или другой соли). Точку эквивалентности определяют при помощи индикатора, реагирующего на ионы магния.

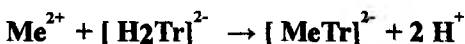
Метод титрования заместителя основан на том, что ионы магния образуют с трилоном Б менее устойчивый комплекс, чем большинство других катионов. Поэтому при смешении катионов определяемого металла (например, кальция) с магниевым комплексом трилона происходит обменная реакция.



Поскольку комплекс иона с трилоном устойчивее аналогичного комплекса магния, равновесие реакции смещается вправо.

Выделившиеся ионы магния, т. е. заместителя кальция, оттитровывают трилоном Б в присутствии хромогена черного. Вычисляют содержание катионов кальция в растворе.

Метод алкалиметрического титрования применяют исходя из того, что при взаимодействии трилона Б с катионами выделяется эквивалентное количество ионов водорода:



Ионы водорода титруют щелочью (т. е. алкалиметрически) в присутствии одного из кислотно-основных индикаторов. Вычисляют содержание металла в растворе. Комплексометрию применяют и для определения некоторых анионов.

Применение комплексометрии.

4. Определение общей жесткости воды

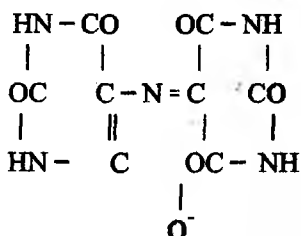
В практике технического и агрохимического анализа комплексометрическое титрование применяют для определения общей жесткости природных вод, которую принято характеризовать суммарным числом миллиграмм-эквивалентов кальция и магния в 1 л воды.

Ниже в качестве одного из практических важных примеров комплексонометрических определений приводится определение общей жесткости воды т.е. общего содержания в ней солей кальция и магния. Это метод значительно удобнее ранее применявшихся ацидиметрических методов определения жесткости и является более точным. В рассматриваемом методе исследуемую воду подщелачивают аммонийной буферной смесью III. В качестве индикатора применяется обычно краситель эриохром черный Т.

Эриохром черный Т употребляют либо в растворе, либо (вследствие нестойкости раствора) в твердом виде. В последнем случае индикатор смешивают в отношении 1:200 с каким-либо индифферентным «наполнителем», например NaCl или KCl. Смесь тщательно растирают в ступке; перед титрованием вносят в раствор около 20-30 мг этой смеси. Применяют различные концентрации рабочего титрованного раствора комплексона III: 0,1 н., 0,05 н. и 0,01 н. Молекулярный вес комплексона III равен 372,2, а грамм-эквивалент его – 186,1 г. Следовательно, для приготовления 1 л 0,1 н. раствора нужно взять 18,6 г. А 1 л 0,05 н. раствора – 9,3 г комплексона III. Титр полученного раствора проверяют по раствору соли кальция или магния точно известной концентрации. Определению жесткости рассматриваемым методом мешает присутствие Cu^{2+} , Zn^{2+} и Mn^{2+} . Первые два удаляют прибавлением к раствору 1 мл 1,5-2% - ного раствора Na_2S , после чего, не отделяя осадка сульфидов, титруют раствор комплексом III, как обычно. При наличии в растворе марганца к раствору, до введения реактивов, прибавляют 5 капель 1% - ного раствора солянокислого гидроксилamina $\text{NH}_4\text{OH} \cdot \text{HCl}$.

Ход определения. Пипеткой берут столько, воды, чтобы в ней содержалось не больше 0,5 мг-эquiv Ca^{2+} и Mg^{2+} , т.е. чтобы на титрование ее расходовалось не больше 5 мл 0,1 н. раствора или 10 мл 0,05 н. раствора комплексона III. Отобранную пробу разбавляют примерно до объема 100 мл дистиллированной водой и прибавляют 5 мл аммонийной буферной смеси. Для приготовления ее смешивают 100 мл 20% - ного раствора NH_4Cl со 100 мл 20% - ного раствора NH_4OH и разбавляют смесь дистиллированной водой до 1 л. Прибавив 7-8 капель раствора индикатора (или с кончика шпателя 20 – 30 мг смеси его с NaCl или KCl, и перемешав до растворения), оттитровывают

раствор рабочим раствором комплексона III до перехода винно-красной окраски в синюю (с зеленоватым оттенком). Перед концом титрования прибавляют раствор комплексона III по одной капле и так, чтобы красноватый оттенок окраски совершенно исчез. Если возникает сомнение, следует или закончить титрование, делают отсчет и добавляют еще одну каплю раствора. Если при этом окраска изменится, титрование еще не закончено. Комплексометрически можно определить не только общее количество Ca^{2+} и Mg^{2+} в растворе, но и количество каждого из этих элементов. Для этого вначале титруют одну порцию раствора, так, как описано выше, а затем в другой порции раствора оттитровывают только Ca^{2+} , применяя в качестве индикатора мурексид – аммонийную соль пурпуровой кислоты:



Который при $\text{pH} > 9$ окрашен в сине-фиолетовый цвет, а при $\text{pH} < 9$ – в красно-фиолетовый. Цвет комплексов мурексида с металлами – красный или желтый, поэтому с мурексидом титруют в щелочной среде.

Для определения кальция к 25,00 мл исследуемого раствора добавляют 6-8 мл 2 н. раствора NaCl (раствор должен иметь розовый цвет) и титруют раствором комплексона III до перехода окраски в фиолетово – сиреневый цвет.

Зная объем раствора, израсходованного на титрование Ca^{2+} и Mg^{2+} с эриохром черным Т. и объем раствора, пошедший на титрование Ca^{2+} , находят объем раствора комплексона, который расходуется на титрование Mg^{2+}

5. Определение кальция и магния в водной вытяжке из почвы

Большое значение имеет комплексометрическое определение ионов Ca^{2+} и Mg^{2+} в водной вытяжке из почвы, позволяющее судить о содержании в ней водорастворимых соединений кальция и магния.

Сначала, титруя водную вытяжку раствором трилона Б в присутствии хромогена черного, определяют суммарное содержание в ней ионов кальция и магния. Затем находят отдельно содержание кальция, титруя вытяжку трилоном Б в присутствии индикатора мурексида. По разности между результатами этих определений вычисляют содержание магния.

Приготовление водной вытяжки из почвы. Из почвы, измельченной и просеянной через сито с отверстиями 1 мм, возьмите навеску в 50 г (на теххимических весах). Перенесите ее в коническую колбу емкостью 750 мл. прилейте 500 мл прокипяченной (для удаления CO_2) дистиллированной воды, закройте пробкой и встряхивайте в течение приблизительно 3 мин.

Профильтруйте водную вытяжку через большой (диаметром 15 см) складчатый фильтр, вставленный в воронку. Если фильтрат окажется мутным, то вторично пропустите его через тот же фильтр. Не забудьте хорошо перемешать фильтрат. Из полученной таким образом исходной водной вытяжки берите необходимые объемы для титрования.

Ход определения. 1. Определение суммарного содержания ионов кальция и магния. 50 мл исходной вытяжки перенесите пипеткой в колбу для титрования, прилейте 5 мл аммонийной буферной смеси, внесите на конце шпателя 20—30 мг индикатора

— хромогена черного специального и титруйте 0,05 н. рабочим раствором трилона Б до перехода винно-красной окраски жидкости в синюю (как и при определении общей жесткости воды). Повторите титрование 2—3 раза и из сходящихся отсчетов возьмите среднее. Суммарное количество миллиграмм-эквивалентов кальция и магния в 1000 мл вытяжки или соответственно в 100 г почвы вычислите по формуле

$$Q_{(\text{Ca}^{2+} + \text{Mg}^{2+})} = \frac{N_{Tr} V_{Tr}}{V_{\text{водн.выт}}} 1000$$

где $N_{Tг}$ - нормальность раствора трилона Б; $V_{Tг}$ - объем рабочего раствора трилона

Б, затраченный на титрование, $мл/V$ (вод.выт.)— объем водной вытяжки, взятый для определения, $мл$.

2. Определение содержания кальция. 50 мл исходной вытяжки перенесите пипеткой в колбу для титрования, прилейте 2,5 мл 2 н. раствора едкого натра (или едкого кали), внесите на конце шпателя 30—40 мг смеси индикатора мурексида с хлоридом натрия. Затем медленно титруйте жидкость 0,05 н. раствором трилона Б до перехода розовой окраски в сине-фиолетовую, исчезающую в течение 3 мин. Повторите титрование 2—3 раза и из сходящихся отсчетов возьмите среднее.

Количество миллиграмм-эквивалентов кальция в 100 г почвы вычислите по приведенной выше формуле.

3. Вычисление содержания магния. Количество магния вычислите по разности

$$Q_{Mg^{2+}} = Q_{(Ca^{2+} + Mg^{2+})} - Q_{Ca^{2+}}$$

При необходимости содержание кальция и магния выражают в миллиграммах на 100 г почвы. Для этого число миллиграмм-эквивалентов Ca^{2+} или Mg^{2+} умножают на величину миллиграмм-эквивалента кальция (20,04 мг) или магния (12,16 мг).

6. Определение примесей магния в калийных удобрениях

Комплексометрическое титрование применяют для определения примесей магния в калийных удобрениях, например, в сульфате калия или в калийной соли. Технический сульфат калия — это продукт переработки каини - то-сильвинитовой руды. По техническим условиям (СТУ 7849—62) он должен содержать не более 1% окиси магния.

Калийная соль, смешанная 30%-ная представляет собой смесь хлорида калия, природного сильвинита и каинита. В ней магния, в пересчете на окись MgO , может содержаться от 1,0 до 1,5% (СТУ 7850—62).

Калийные удобрения практически не содержат кальция. Поэтому определение магния в них возможно прямым титрованием во-

дных растворов трилоном Б в присутствии хромогена черного специального.

Вместо калийных удобрений для анализа могут быть выданы образцы искусственных смесей хлоридов (или сульфатов) калия и магния с различным содержанием последнего.

Ход определения. Из образца калийного удобрения возьмите на теххимических весах навеску в 2,50 г, перенесите в стакан емкостью 250 мл, прилейте 50—75 мл воды, хорошо перемешайте, осторожно нагрейте на электроплитке и кипятите до полного растворения.

Дайте раствору остыть, перенесите его в мерную колбу емкостью 250 мл, доведите водой до метки, перемешайте. Если раствор будет мутным, то часть его отфильтруйте и используйте для определения.

Перенесите пипеткой 25 мл полученного раствора в колбу для титрования, разбавьте водой приблизительно до 100 мл, прилейте 10 мл аммонийной буферной смеси и добавьте 7—10 капель свежеприготовленного индикатора хромогена черного (до явственной винно-красной окраски). Затем медленно титруйте смесь 0,05 н. рабочим раствором трилона Б до перехода винно-красной окраски в синюю. Изменение окраски раствора хорошо заметно на белом фоне.

Повторите титрование 2—3 раза и из сходящихся отсчетов возьмите среднее. Количество грамм-эквивалентов магния в 1 л раствора вычислите, как обычно, по формуле

$$N_{Mg^{2+}} = \frac{N_{T_r} V_{T_r}}{V}$$

где N_{T_r} - нормальность раствора трилона Б; V_{T_r} — объем рабочего раствора трилона

Б, затраченный на титрование, мл; V — объем раствора удобрения, взятый для титрования (в данном случае 25,0 мл).

Содержание магния в калийных удобрениях принято пересчитывать на окись магния. Для вычисления количества окиси магния в навеске удобрения воспользуйтесь формулой

$$Q_{MgO} = N_{Mg^{2+}} \cdot V$$

где Э — грамм-эквивалент окиси магния (20,16 г); V — объем раствора удобрения (0,25 л). Выразите содержание окиси магния в процентах.

Вопросы для самоподготовки

1. Рассчитайте и постройте кривую титрования 0,1 н. раствора AgNO_3 0,1н. раствором

2. Рассчитайте и постройте кривую титрования 0,1 н. раствора AgNO_3 0,1н. раствором NH_4SCN .

3. От каких факторов зависит величина скачка на кривой титрования по методу осаждения?

4. В чем сущность метода титрования до «точки просветления»? Для определения каких ионов этот метод применяется?

5. В чем сущность без индикаторного метода «равного помутнения» при титровании бромидов и хлоридов раствором AgNO_3 .

6. На чем основано применение K_2CrO_4 в качестве индикатора при титровании хлоридов раствором AgNO_3 .

7. На раствор содержащий Cl^- и I^- , действуют раствором нитрата серебра. Какая на солей - AgCl (ПП $\approx 10-10$) будет осаждаться в первую очередь? При какой концентрации осаждающегося первым аниона начнется осаждение другого аниона, если начальные концентрации обоих анионов равнялись 0,01 г-ион/л.

Ответ : при концентрации 10-8 г-ион/л.

8. На раствор, содержащий 1 г-ион/л Ba^{2+} и 0,01 г-ион/л Ca^{2+} действуют растворов $(\text{NH}_4)_2\text{C}_2\text{O}_4$. Какой из катионов будет при этом осаждаться первым и какое количество его (в процентах) окажется осажденным к тому моменту, когда начнется осаждение другого иона?

Ответ: Ba^{2+} , 38%.

9. Каков должен быть порядок титрования при определении серебра по методу Мора?

10. Укажите условия применимости метода Мора.

11. В чем заключается сущность роданометрического метода определения серебра? Что является индикатором в этом методе? Почему роданометрическое титрование ведут в кислой среде?

12. Сколько процентов серебра содержит сплав, если после растворения навески 0,3000 г его в HNO_3 на титрование полученного раствора израсходовано 23,80 мл 0,1000 н. раствора NH_4SCN .

Ответ : 85,63%.

13. Сколько граммов KCl содержится в 250 мл раствора, если на титрование 25,00 мл его затрачено 34,00 мл 0,1050 н. раствора AgNO_3 .

14. Сколько граммов хлора содержит исследуемый раствор NH_4Cl , если на титрование его затрачено 30,00 мл раствора AgNO_3 , титр которого по хлору равен 0,003512 г/мл?

Ответ : 0,1054 г.

15. Сколько граммов BaCl_2 содержится в 250 мл раствора, если после прибавления к 25,00 мл его 40,00 мл 0,1020 н. раствора AgNO_3 на обратное титрование израсходовано 15,00 мл 0,0980 н. раствора NH_4SCN .

Ответ : 2,714 г.

16. Что такое комплексоны и для чего они применяются?

17. В чем заключается метод определения общей жесткости воды с помощью комплексона III? Какое значение при этом определении имеет величина pH раствора? Чем это объясняется?

18. Какими свойствами обладают индикаторы, применяющиеся в комплексонометрии?

Глава XVII.

ХРОМАТОГРАФИЧЕСКИЕ МЕТОДЫ АНАЛИЗА



Название метода связано с первыми экспериментами по хроматографии, в ходе которых разработчик метода Михаил Цвет разделял ярко окрашенные растительные пигменты.

Метод хроматографии был впервые применён русским учёным-ботаником Михаилом Семеновичем Цветом в 1900 году. Он использовал колонку, заполненную карбонатом кальция, для разделения пигментов растительного происхождения.

Первое сообщение о разработке метода хроматографии было сделано Цветом 30 декабря 1901 года на XI Съезде естествоиспытателей и врачей в С.-Петербурге. Первая печатная работа по хроматографии была опубликована в 1903 году, в журнале «Труды Варшавского общества естествоиспытателей». Впервые термин «хроматография» появился в двух печатных работах Цвета в 1906 году, опубликованных в немецком журнале *Berichte der Deutschen Botanischen Gesellschaft*. В 1907 году Цвет демонстрирует свой метод Немецкому Ботаническому обществу.

В 1910—1930 годы метод был незаслуженно забыт и практически не развивался.

В 1931 году Р.Кун, А. Винтерштейн и Е. Ледерер при помощи хроматографии выделили из сырого каротина α и β фракции в кристаллическом виде, чем продемонстрировали препаративную ценность метода. С середины XX века и до наших дней хроматография интенсивно развивалась и стала одним из наиболее широко применяемых аналитических методов.

Хроматографический анализ представляет собой физико-химический способ разделения и анализа смесей. Он базируется на распределении их ингредиентов между неподвижной и подвижной фазами. Если анализируемое вещество с помощью этого метода не удалось разделить, оно считается беспримесным (однородным). Главное различие между хроматографическими и всеми остальными физико-химическими методами анализа заключается в возможности разделять вещества, имеющие сходные свойства. После того как ингредиенты подвергаемой анализу смеси разделены, можно определить природу и количество каждого из них с использованием разнообразных методов.

Хроматография получила широкое распространение в лабораториях и на производственных предприятиях. В ряде случаев она применяется в комбинации с другими методами, к примеру, с ультрафиолетовой спектроскопией, инфракрасной спектроскопией, масс-спектрометрией и др. Для выбора условий анализа и обработки хроматограмм используют компьютеры.

Главные преимущества хроматографических методов анализа состоят в следующем:

- получение объективных данных;
- экспрессность;
- выполнение количественного и качественного анализа;
- комбинирование с другими методами анализа;
- высокая эффективность;
- обширный интервал концентраций смесей;
- возможность автоматизации;
- возможность изучать физико-химические особенности смесей;
- использование для контроля и автоматизации технологических процессов. Существует несколько разновидностей хроматографии, в том числе:

Ионообменная. Она основана на разнице констант ионообменного равновесия между неподвижной фазой и ингредиентами разделяемого соединения.

• **Адсорбционная.** Она базируется на разной сорбции разделяемых ингредиентов сорбентом.

• **Эксклюзионная.** Она базируется на разнице в проницаемости молекул ингредиентов в неподвижную фазу.

• **Распределительная.** Она основывается на разной растворимости разделяемых ингредиентов соединения в неподвижной фазе.

• **Осадочная.** Она основывается на различиях в способности разделяемых ингредиентов выпадать в осадок на неподвижной фазе.

• **Жидкостная.** С ее помощью анализируются, разделяются и очищаются белки, медпрепараты, синтетические полимеры, гормоны и др.

• **Газовая.** С ее помощью определяется концентрация вредных примесей в почве, воздухе, воде, промышленной продукции, устанавливается состав медпрепаратов и выхлопных газов. Кроме того, она используется криминалистами.

Методы хроматографии	Подвижная фаза	Неподвижная фаза	Детекторы
Газовая адсорбционная (ГХ)	Газ (гелий, азот, водород, аргон, воздух)	Неспецифические сорбенты (угли). Полярные – $\text{SiO}_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$; Al_2O_3 . Молекулярные сита или цеолиты – алюмосиликаты щелочных металлов, сополимеры стирола и дивинилбензола	Катарометр, пламенно-ионизационный (ПИД), по захвату е, термоионный, аргонный; масс-селективный (МСД), атомно-эмиссионный, инфракрасный, ИК-Фурье спектрометр
Газовая распределительная (ГЖХ)	Газ (гелий, азот, водород, аргон, воздух)	Пленки жидких сорбентов различной полярности нанесены на твердый носитель или стенки колонки: полиэтиленгликоли, силиконовые масла, эфиры гликолей	

Жидкостная сорбционная (ЖЖХ, ВЭЖХ, ЖАХ)	Водно-органические буферные растворы-элюенты: ацетонитрил, этанол, вода, гексан, их смеси	Пленки жидких сорбентов различной полярности нанесены на твердый носитель или стенки колонки: полиэтиленгликоли, силиконовые масла, эфиры гликолей. Полярные — $\text{SiO}_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$; Al_2O_3 . Молекулярные сита или цеолиты — алюмосиликаты щелочных металлов, сополимеры стирола и дивинилбензола	Электрохимический, многоволновый оптический; показатель преломления; флюоресцентный, УФ-, ИК-, видимый спектрофотометр; масс-спектрометр
Ионо-обменная	Водные растворы	Катиониты, аниониты, амфолиты	Титриметрия
Молекулярно-ситовая	Растворы мономеров, полимеров	Молекулярные сита органической и неорганической природы	Масс-спектрометр, вискозиметр
Плоскостная ЖЖХ, ЖАХ	Органические и неорганические растворители	$\text{SiO}_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$; Al_2O_3 , гидрофильная и гидрофобная бумага	Оптические, электрохимические

Ионообменная хроматография

Ионообменная хроматография — метод разделения, анализа и физико-химического исследования веществ, основанный на различии констант ионообменного равновесия между неподвижной фазой и компонентами разделяемой смеси. Применяется в основном при неорганическом анализе. Этот широко распространенный в настоящее время метод был разработан в 1947 году, когда Т.Б. Гапон, Е.Н. Гапон и Ф.М. Шемякин впервые осуществили хроматографическое разделение смеси ионов в растворе, которое было объяснено ими обменом ионов сорбентов на ионы из раствора

Ионообменная хроматография, являющаяся разновидностью жидкостной хроматографии, основана на эквивалентном обмене ионов раствора на ионы твердой фазы. **Ионообменная хромато-**

графия является более частным вариантом ионной хроматографии. Этот вариант хроматографии позволяет разделять ионы и полярные молекулы на основании зарядов разделяемых молекул.

Неподвижной фазой в ионообменной хроматографии являются ионообменники: катиониты (слабо - и сильнокислотные) и аниониты (слабо - и сильноосновные). Основные хроматографические разделения с применением ионообменников проводят в водных растворах, смешанных растворителях (вода - метанол) или в водных буферных растворах.

Ионообменная хроматография широко используется для решения многих биохимических проблем в научных исследованиях.

Для практических целей ионообменную хроматографию наиболее широко используют для анализа аминокислот. Особенно широкую популярность ионообменная хроматография аминокислот получила с появлением аминокислотных анализаторов, позволяющих автоматизировать почти все стадии анализа за исключением подготовки пробы. *Ионообменная хроматография* — метод разделения и анализа веществ, основанный на эквивалентном обмене ионов анализируемой смеси и ионообменника (ионита). Происходит обмен ионами между фазами гетерогенной системы. неподвижной фазой являются иониты; подвижной, как правило, вода, т.к. этот элюент обладает хорошими растворяющими и ионизирующими свойствами. Соотношение концентраций обменивающихся ионов в растворе и в фазе сорбента (ионита) определяется ионообменным равновесием

Данный вид хроматографии позволяет разделить практически любые заряженные молекулы, в том числе: крупные — белки, малые — молекулы нуклеотидов и аминокислот. Часто ионообменную хроматографию используют как первый этап очистки белков. Для проведения ионообменной хроматографии применяют синтетические полимеры, чаще всего на основе полистирола и полифенолов. Группировки, обуславливающие ионообменные процессы, чаще всего вводят в качестве заместителей в бензольное кольцо мономеров. Выпускаемые промышленностью ионообменные смолы имеют вид небольших полимерных шариков, которые перед использованием нужно замачивать в воде или другом элюенте^[1]. Набухание ионообменной смолы сопровождается увеличением доступности функциональ-

ных групп полимера за счёт раздвигания макромолекул молекулами элюента, как при пластификации полимера. Степень набухания ионообменной смолы регулируют как длиной макромолекул, так и степенью поперечной сшивки полимерной матрицы.

Иониты - полимеры природного и синтетического, органического и минерального происхождения, содержащие ионогенные группы. Иониты имеют разветвленную матричную структуру, в состав которой входят фиксированные ионы. В зависимости от заряда иона матрица имеет положительный или отрицательный заряд, который компенсируется подвижными противоионами.

Наличие в матрице фиксированных ионов (гидрофильных групп) определяет основное физическое свойство ионитов - способность матрицы к набуханию. При этом смола превращается в полиэлектролит, объем ионообменника увеличивается в несколько раз. В соответствии со свойствами и природой иониты классифицируются на следующие группы:

1. **Катиониты** - в состав матрицы входят фиксированные ионогенные группы - кислотного характера: $-\text{SO}_3^-$; $-\text{PO}_3^{2-}$; $-\text{COO}^-$ и другие; противоионы - H; Na; K и другие. Например, катионит КУ-2 - это сульфированный сополимер стирола и дивинилбензола RSO_3H в H-форме, где R - матрица полимера.

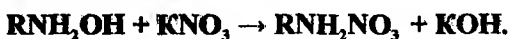
На катионите протекают гетерогенные реакции катионного обмена:



Элюат (раствор, выходящий из колонки) - раствор кислоты.

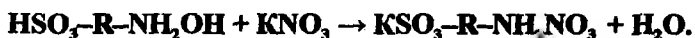
2. **Аниониты** - в составе матрицы находятся фиксированные аммонийные основания: $-\text{NH}_3^+$; $=\text{NH}_2^+$; $=\text{NH}^+$ и другие; противоионы - OH; Cl и другие. Например, анионит АН-1 имеет формулу RNH_2OH в OH-форме.

На анионите протекают реакции обмена анионами:



Элюат - раствор щелочи.

3. **Амфолиты** - содержат одновременно группы кислотного и основного характера. На этих смолах протекают реакции обмена катионами и анионами:



Элюатом является элюент (вода).

Перед анализом ионит переводят в активную (рабочую) форму: катионит в Н- форму, анионит в ОН-форму. Для этого через колонку (рис. 14) пропускают раствор кислоты или щелочи соответственно. После каждого анализа ионообменную смолу регенерируют, восстанавливая ее активную форму. Для регенерации ионообменников проводят обратную ионообменную реакцию, пропуская через катионит раствор кислоты, через анионит – раствор щелочи. Таким образом, ионообменные смолы служат много циклов.

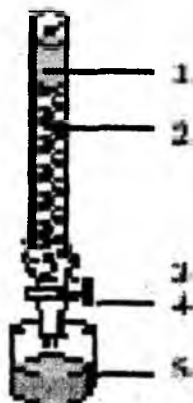


Рис. 14. Ионообменная колонка:

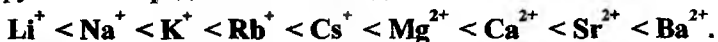
- 1 – стеклянная трубка;
- 2 – ионит;
- 3 – стеклянная вата или синтетическое волокно (дренаж);
- 4 – кран или зажим;
- 5 – стакан с элюатом

После ионообменной реакции элюат анализируют титриметрическими, электрохимическими, спектральными и другими методами. Способность ионитов к ионному обмену количественно определяется обменной емкостью. *Полная динамическая обменная емкость* – количество моль-эквивалентов иона, поглощаемого 1 г сухого ионита (весовая емкость, моль-экв/г) или 1 см³ набухшей смолы (объемная емкость, моль-экв/см³). Применение в анализе ионообменников позволяет проводить разделение и селективное определение ионов в смеси. Хроматографическое разделение ионов основано на их различной сорбционной способности по отношению к иониту. Экспериментально установлены ряды средства ионов к ионообмен-

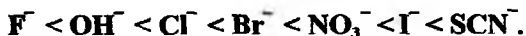
никам. Для ионов с различными зарядами сорбционная способность возрастает с повышением заряда:



Ионы с одинаковым зарядом на сильнокислотных катионитах сорбируются в определенной последовательности:



Ряды селективности установлены и для анионообменников:



Для достижения селективности разделения ионов выбирают подходящую подвижную фазу и условия анализа (рН, концентрация, ионная сила и состав раствора). Наиболее быстрый метод превращения анионита в форму, которая в ряду селективности стоит выше исходной, состоит в промывании ее четырехкратным объемом 1 М раствора соответствующей соли. Если для работы необходима форма слабее исходной, то ее сначала переводят в гидроксильную форму, промывая 20-кратным количеством 1 М раствора NaOH, а затем уже превращают в нужную форму. Катеониты переводят в требуемую форму промыванием 1 М раствором нитрата соответствующего металла. При изменении ионной формы смолы или в присутствии органических растворителей, таких, как ацетонитрил, ТГФ, может изменяться и объем смолы. Если смола уменьшается в объеме, упаковка в колонке оседает и образуется мертвый объем наверху колонки. Это оседание сопровождается потерей эффективности. Если смола набухает и упаковка в колонке увеличивается, то возрастает сопротивление в колонке, что значительно уменьшает скорость потока и может даже привести к разрушению сорбента. Невысокая стабильность ионогенных материалов является одним из недостатков ионообменной хроматографии, причем анионообменники менее стабильны, чем катионообменники. Для увеличения срока службы колонок используют предколонок, а также регенерацию колонок сильным растворителем. Катиониты, например, регенерируют, обрабатывая 1 М азотной кислотой и продолжительно промывая той подвижной фазой, которая будет использована.

Ионообменники характеризуются степенью набухания и емкостью. Степенью набухания называют объем упакованного в колонку

обменника (в мл), приходящийся на 1 г его в сухом виде, и имеет размерность мл/г. Максимальное количество ионов, которое может связать ионообменник, определяет его обменная емкость, которая совпадает с концентрацией ионогенных групп. Ёмкость выражается числом ммоль эквивалентов обмениваемого иона на 1 г сухого обменника (ммоль экв/г) или на 1 мл упакованного в колонну набухшего ионообменника (ммоль экв/мл) при значениях рН, соответствующих его полной ионизации. Для высокомолекулярных ионов или амфолитов, например белков, вводят понятие «эффективная» обменная емкость, которая зависит от размера молекулы амфолита, расстояния между ионогенными группами и степени доступности всего объема пористой матрицы обменника для этих молекул. Понятия емкости и эффективной емкости могут не совпадать. Иногда приходится снижать полезную емкость сорбента за счет изменения рН, увеличивая при этом его эффективную емкость. Катионообменные смолы имеют емкость около 4,4 ммоль экв/г, а анионообменные - 3,5-4 ммоль экв/г для гелеобразной структуры и 2,5 ммоль экв/г для пористой. Обменная емкость изменяется при изменении рН.

При низких рН происходит нейтрализация катионита при добавлении протона:

$R^+ + H^+ \leftrightarrow R^+H^+$, а при высоких рН подобным образом при действии щелочи нейтрализуются аниониты: $R^- + OH^- \leftrightarrow R^-OH^-$.

Ионообменная емкость сильных катионитов примерно постоянна в диапазоне рН=2-11, но падает до нуля при низких рН, поэтому они не могут быть использованы при рН<1. Сильные аниониты должны применяться при рН<11, слабые катиониты при рН >6, а слабые аниониты при рН<8. Сильные ионообменники могут быть использованы в более широком диапазоне рН, чем слабые. Этим объясняется широкое применение сильных ионитов, на которых может быть разделено большее количество веществ разных классов одновременно, особенно если применяют градиентное изменение рН. Прочно удерживаемые вещества, нестойкие при крайних значениях рН, целесообразно разделять на слабых ионитах. В отличие от сильных ионитов полностью ионизированных при рН=2-11, слабые иониты полностью ионизированы в ограниченной области рН, и их ионизацией можно управлять, варьируя рН элюента в пределах диапазона рабочих зна-

чений рН. Подвижная фаза в ионообменной хроматографии должна обеспечивать растворимость различных солей и иметь свойства буферного раствора, необходимые для ионного обмена, контроля степени удерживания компонентов пробы и получения достаточной селективности разделения. Иногда в подвижную фазу (водные буферные растворы) добавляют небольшое количество смешивающихся с водой органических растворителей - метанола, этанола, ацетонитрила, ТГФ. Сила и селективность растворителя зависят от типа и концентрации буферных ионов и других солей, от значения рН и от вида и концентрации добавленных органических растворителей.

Удерживание в ионообменной хроматографии лимитируется двумя процессами: распределением компонента пробы между водной подвижной фазой и органической неподвижной и образованием ионных пар (т.е. анионного или катионного обмена), причем последний процесс является доминирующим.

Распределение вещества между фазами зависит от силы электростатического взаимодействия заряженных ионизированных групп вещества с заряженными группами ионообменника. Некоторые гидрофобные соединения или вещества, способные образовывать водородные связи, могут неспецифическим образом взаимодействовать с материалом матрицы.

Степень удерживания образца снижается с увеличением ионной силы подвижной фазы и увеличивается с увеличением ионообменной емкости сорбента. Ионная сила подвижной фазы возрастает при возрастании концентрации буфера и сохранении неизменным рН или при добавлении соли. Важна также концентрация буферных растворов, так как в растворе наблюдается конкуренция между ионами образца и буфера. Уменьшение концентрации буферного раствора увеличивает сродство смолы к образцу, что приводит к увеличению времени удерживания. Концентрация буферного раствора колеблется от 0.001 до 6 моль/л, причем верхняя граница определяется растворимостью соли, используемой в качестве буфера, а нижняя - самой буферной силой, так как в слабом буферном растворе нельзя контролировать уровень рН. Сильных буферных растворов также следует избегать из-за вероятности выпадения осадка и закупоривания колонок. Сила растворителя зависит от типа противоиона, причем степень

удерживания образца увеличивается в ряду, обратном лиотропным сериям активности ионов, приведенным выше.

При анализе рН раствора выбирают таким образом, чтобы молекула сорбата была полностью ионизирована. Изменение рН подвижной фазы влияет на удерживание ионизированного сорбата - с повышением рН времена удерживания увеличиваются при анионообменном разделении и уменьшаются при катионообменном, т.е. происходит уменьшение силы растворителя при анионном и увеличение при катионном обмене. Наиболее заметно влияние градиента рН раствора вблизи значений рКа хроматографируемого образца.

Чаще всего в ионообменной хроматографии применяют следующие буферные растворы: ацетатный, фосфатный, цитратный, формиатный, аммиачный и боратный. Селективность разделения в ионообменной хроматографии зависит от концентрации и вида буферных ионов и органических растворителей, а также от рН среды. Ионообменное разделение можно проводить при повышенных температурах (40-60°C). Чем выше температура, тем меньше вязкость подвижной фазы. С другой стороны, более высокие температуры снижают стабильность колонки. Биохимические пробы для сохранения нативных структур и биологической активности принято разделять при низких температурах (4 - 20°C).

Добавка в подвижную фазу смешивающихся с водой органических растворителей (метанол, этанол, ацетонитрил, диоксан) действует аналогично добавке этих растворителей в ОФХ: элюирующая сила растет, удерживания образца снижается. Эффект более выражен для менее полярных растворителей. Добавлением органических растворителей можно добиться также изменения селективности хроматографической системы.

Таким образом, уменьшить времена удерживания в ионообменной хроматографии позволяют следующие факторы: 1) повышение температуры; 2) повышение концентрации буферного раствора; 3) снижение степени ионизации вещества за счет изменения рН. В хроматографии биохимических смесей используют модифицированные целлюлозы-карбоксиметилцеллюлоза (слабокислотные свойства), диэтиламиноэтилцеллюлоза (среднеосновные свойства), а также гидрофильные гели декстрана (сефадексы). На их основе

выпускают иониты с карбоксиметильными, диэтиламиноэтильными, сульфэтильными, сульфопропильными и четвертичными основными группами (CM-, DEAE-, SE-, SP- и QAE-сефадексы). Декстрановые иониты подобны макропористым ионообменным смолам. Как и целлюлозные иониты они характеризуются высокой гидрофильностью, что важно при работе с биополимерами. Они так же, как и ионообменные смолы изготавливаются в форме шариков. Однако поры декстрановых гелей больше по диаметру, в них могут проникать макромолекулы, поэтому такие иониты широко применяются главным образом в гель-хроматографии, где ионообменный механизм удерживания имеет второстепенное значение при разделении биополимеров. Аналогичное применение имеют иониты на основе производных агарозы. Например, матрица агарозы связывается с аминокислотами для получения биполярных ионитов, которые селективно реагируют с биополимерами. Сорбенты для ионообменной хроматографии получают так же путем ковалентной прививки к силикагелю ионогенных групп. Ионообменные силикагели не набухают, не сжимаются, как смолы, и отличаются от них большим размером и доступностью внутренних пор как для ионов образца, так и для противоионов. Благодаря этому быстрее устанавливается массоперенос даже без повышения температуры и значительно возрастает эффективность сорбента. Они характеризуются высокой термической устойчивостью и выдерживают различные виды стерилизации. Однако, применение сорбентов на основе силикагеля в ионообменной хроматографии ограничено рабочим диапазоном рН, в большинстве случаев верхняя граница которого не должна превышать значений равных 6-7.

Заключение

Ионообменная хроматография основана на обратимом стехиометрическом обмене ионов, находящихся в растворе, на ионы, входящие в состав ионообменника.

Синтетические ионообменники обладают рядом важных достоинств: они имеют высокую *обменную емкость* и воспроизводимые ионообменные и другие свойства, устойчивы к действию кислот

и оснований, не разрушаются в присутствии многих окислителей и восстановителей.

В зависимости от знака разряда функциональных групп ионообменные смолы являются *катионитами* или *анионитами*. Катиониты содержат функциональные кислотные группы $[-SO_3^-; -COO^-; -PO_3^-; -N(CH_2CO_2^-)_2]$. Функциональными группами каркаса анионитов являются четвертичные $-NR_3^+$, третичные $-NR_2H^+$ или первичные $-NH_3^+$ аммониевые, пиридиновые или другие основания. Методы ионообменной хроматографии используют преимущественно для разделения ионов. Количественные определения компонентов после разделения могут быть выполнены любым подходящим методом.

Простейшая методика ионообменного разделения состоит в поглощении компонентов смеси ионитом и последовательном элюировании каждого компонента подходящим растворителем.

Методами ионообменной хроматографии определяют очень многие анионы в питьевой и технической воде, в продуктах технологической переработки в пищевой, фармацевтической и других отраслях промышленности. Методами ионообменной хроматографии определяют главным образом катионы щелочных и щелочноземельных металлов, а также органические катионы замещенных солей аммония.

Вопросы для самоподготовки

1. Дайте определение хроматографии.
2. Какие особенности хроматографии позволяют достичь лучшего разделения веществ с близкими свойствами по сравнению с другими методами разделения.
3. Перечислите способы получения хроматограмм. Что используется в качестве элюентов в каждом из способов?
4. Как можно осуществлять идентификацию определяемых соединений в смеси после их хроматографического разделения?
5. Что такое индексы удерживания? Какие системы индексов удерживания используют в хроматографии (преимущественно в газовой)?
6. Перечислите способы количественного анализа в хроматографии. Сравните их между собой.

7. Перечислите основные положения концепции теоретических тарелок. В чем ее недостатки?

8. Как оценивают эффективность хроматографической колонки? Как величина эффективности отражается на форме хроматографического пика?

9. Какая из теорий хроматографии дает основу для оптимизации эффективности хроматографической колонки?

10. Какие типы колонок используют в ионнообменной хроматографии? Сравните их между собой.

11. Какие аналитические задачи позволяет решать метод газовой хроматографии?

12. Как влияет форма изотермы сорбции на форму хроматографического пика? 13. Какая величина используется в хроматографии для оптимизации условий хроматографического разделения?

14. От каких факторов зависит величина разрешения?

15. Какие варианты газовой хроматографии вы знаете? Сравните их возможности, укажите область применения.

16. В чем преимущества ионной хроматографии? Чем они определяются?

Глава XVIII. ОПТИЧЕСКИЕ МЕТОДЫ АНАЛИЗА.

В аналитической химии часто приходится сталкиваться с определением малых количеств (следов) веществ. Например, содержание примесей в чистых металлах исчисляется тысячными долями процента. Содержание такого количества вещества невозможно определить химическими методами, в таких случаях приходится использовать оптические методы анализа. Наибольшее распространение имеет абсорбционный анализ, который может выполняться спектрофотометрией, фотоколориметрией и колориметрией.

Задачей аналитической химии является определение содержания тех или иных веществ в исследуемой системе наиболее быстрыми, точными и рациональными методами. В зависимости от поставленных задач используется реакция, которая либо только обнаруживает их присутствие, либо позволяет определить их количество в системе. В первом случае мы имеем дело с **качественным**, а во втором - с **количественным** анализом.

К оптическим методам относятся турбидиметрия и нефелометрия - анализ основан на поглощении и рассеянии лучистой энергии взвешенными частицами определяемого вещества, а также флуориметрия - основан на измерении вторичного излучения, возникающего при взаимодействии лучистой энергии с анализируемым соединением, и др. В основу оптических методов анализа положено взаимодействие с веществом электромагнитного излучения видимой (360—800 нм) и ультрафиолетовой (190—360 нм) областей спектра. По энергии это соответствует электронным переходам между внешними атомными и молекулярными орбиталями. *Оптические методы исследования*, методы анализа веществ, основанные на изучении их оптич. свойств. К. О. м. и. относятся: фотометрич. методы, нефелометрия и турбидиметрия, рефрактометрия, поляриметрия, спектральный и люминесцентный анализы.

К *фотометрическим методам* относят спектрофотометр и фотоколориметрию, осн. на измерении поглощения света определяемым веществом в видимой, ультрафиолетовой и инфракрасной областях спектра. Фотометрич. (абсорбционные) методы основаны на избирательном поглощении света исследуемым веществом и подчиняются закону Бугера - Ламберта - Бера (поглощение света пропорционально концентрации поглощающего вещества и толщине поглощающего слоя). При фотометрич. методах анализ проводят по поглощению монохроматич. света. Спектрофотометрия — один из наиболее точных фотометрич. методов анализа, применяемых в биохимии. Её используют для количеств. определения (с большой точностью): белков, нуклеиновых к-т, витамина А, НАД, НАДФ, 17-оксикортикостероидов в моче и плазме крови; при изучении мн. ферментов. В биохимич. исследованиях применяются спец. приборы - спектрофотометры типов СФ-4А, СФ-16 и др. Фотоколориметрию используют при исследовании ферментов (кишечная щелочная фосфатаза, альдолаза и трансминазы сыворотки, β -глюкуронидаза и др.), глюкозы, аминокислот, белков, фосфора, железа и др. В биохимич. лабораториях чаще пользуются фотоэлектроколориметрами типа ФЭК-М и др., а также фотоэлектрич. фотометрами, снабжёнными светофильтрами.

В основе *нефелометрии* и турбидиметрии лежит явление рассеяния или поглощения света твёрдыми или коллоидными частицами, находящимися в р-ре. Нефелометрия основана на измерении интенсивности светового потока, рассеянного твёрдыми частицами, находящимися в р-ре; турбидиметрия - на измерении ослабления интенсивности светового потока, прошедшего через р-р, содержащий твёрдые частицы (интенсивность уменьшается вследствие поглощения и рассеяния светового потока). Нефелометрич. анализ осуществляют с помощью фотоэлектрич. колориметров-нефелометров типов ФЭК-Н-57, ФЭК-56 и др. В качестве турбидиметров могут быть использованы колориметры. Нефелометрич. методы используют для определения малых концентраций веществ в р-ре: ртути, мышьяка, сурьмы, серы.

Спектральный анализ - качественный и количественный анализ состава вещества, основан на исследовании его оптич. спектров. Различают атомный, эмиссионный, спектральный (по оптич. спек-

трам испускания атомов), атомно- абсорбционный (по оптич. спектрам поглощения атомов) анализы. Качеств. анализ производят по положению спектральных линий, количественный — по их интенсивности. В вет. исследованиях для изучения содержания ионов металлов и солей в организме широко применяют спектрографы (ИСП-28, ИСП-51 и др.), регистрирующие спектры на фотоплёнке и различающиеся разрешающей способностью, а также атомные абсорбционные спектрофотометры (модель 207, Япония) для определения концентрации Ca, Cu, Fe, K, Mg, Na, Pb, Zn в жидкостях и тканях организма. В биохимич. исследованиях применяют и рентгеноспектральный анализ (по рентгеновским спектрам).

Люминесцентные методы анализа состава вещества основаны на люминесценции - свечении под воздействием облучения светом, электронами, в результате химич. реакций и т. д. В зависимости от длительности свечения различают флюоресценцию и фосфоресценцию. Количеств. анализ осуществляют на основе зависимости интенсивности флюоресцентного излучения от концентрации вещества. Флюоресцентное излучение, измеряемое спец. приборами - флюорометрами ФМ-1 и электронным флюорометром ЭФ-3М, используют для количеств. определения витаминов В₁, В₂, фолиевой к-ты, гетероауксина, адреналина, стероидных гормонов, кодегидрогеназ, триптофана, антибиотиков (ауреомицинов), жёлчных к-т, жиров, порфиринов и др., а также нек-рых лекарств. веществ. Свежесть мяса и рыбы можно определить спец. флюорометром. Флюоресцентные спектрофотометры (модель МПФ-2А и модель 203, Хитати, Япония) позволяют исследовать аминокислоты, амины, витамины, стероиды, пуриновые и пиримидиновые основания и др. метаболиты. Применяется также т. н. сортовой люминесцентный анализ, отделяющий внешне похожие разные объекты (напр., нормальные клетки от опухолевых).

1. Атомная электронная спектроскопия

Методы, основанные на получении и измерении характеристик электронных спектров атомов, относят к атомной спектроскопии. Атомные спектры в видимой и ультрафиолетовой (УФ) области

получают после атомизации химических соединений. Атомные спектры поглощения возникают в результате поглощения атомным газом электромагнитного излучения видимой и УФ областей спектра (метод атомно-абсорбционной спектроскопии). Атомные спектры испускания связаны с испусканием видимого и УФ излучения возбужденными атомами (атомно-эмиссионный спектральный метод анализа, пламенная фотометрия). Спектры поглощения и спектры испускания атомов состоят из дискретных линий, длины волн которых характеристичны для данного элемента. Количественные методы анализа в атомной спектроскопии основаны на измерениях интенсивности аналитической спектральной линии данного элемента и последующем расчете его содержания при помощи известной зависимости интенсивности линии от концентрации элемента в пробе или растворе.

Молекулярная электронная спектроскопия

Методы, основанные на изучении спектров молекул и ионов, относят к молекулярной спектроскопии (фотометрии, люминесценции). В люминесценции измеряется интенсивность видимого или УФ излучения, испускаемого предварительно возбужденной молекулярной системой. Фотометрические методы основаны на избирательном поглощении видимого или УФ излучения.

При прохождении электромагнитного излучения через гомогенную систему (раствор) количество поглощенной энергии однозначно связано со многими факторами, в том числе, с концентрацией поглощающего вещества. Обычно система неоднородно поглощает излучение в различных диапазонах длин волн. В видимой области это приводит к появлению окраски. Исходный белый свет представляет собой смесь излучений с разными длинами волн. При взаимодействии с системой одни излучения поглощаются в большей степени, другие - в меньшей. Поэтому отраженный от предмета или прошедший через раствор свет отличается от белого и создает впечатление цвета. Таким образом, цвет предмета или раствора создается непоглощенным излучением. Хорошо известно, что если исходный свет не белый, то окраска предметов может сильно изме-

ниться, вплоть до черной. Последнее наблюдается, когда излучение почти полностью поглощается поверхностью предмета или раствором. Несмотря на указанную взаимосвязь между поглощением и цветом (одно дополняет другое), по цвету раствора нельзя однозначно судить об областях поглощения. Причина состоит в том, что полосы поглощения могут иметь разную протяженность по длине волны, интенсивность поглощения может быть высокой и низкой, кроме того, таких полос может быть несколько.

Спектрополяриметр имеет более сложное устройство (рис.15). Луч света от кварцевой лампы 1, дающей излучение ультрафиолетового и видимого диапазона, поступает на монохроматор 2, выделяющий участок спектра определенной длины волны. Далее этот монохроматический луч попадает на кварцевый поляризатор:

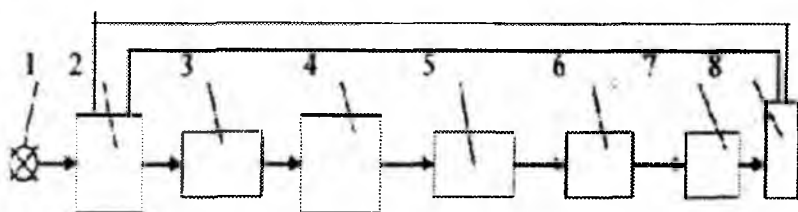


Рис.15. Спектрополяриметр

Простейший клиновой компенсатор состоит из плоскопараллельной пластинки, правовращающего кварца и двух клинообразных пластинок левовращающего кварца, которые могут скользить относительно друг друга. В положении (а) толщина левовращающего кварца d_l равна толщине правовращающего d_p , и пластинки не вращают плоскость поляризации. В положении (б) толщина левовращающей пластинки будет меньше ($d_l < d_p$), а в положении (в) $d_l > d_p$ и, соответственно, преобладает правое (при $d_l < d_p$) или левое (при $d_l > d_p$) вращение. Интенсивность вращения плоскости поляризации исследуемого оптически активного вещества зависит от разности $d_l - d_p$ или $d_p - d_l$ при установке прибора на темноту. Преимущество клиновых поляризаторов состоит в повышении точности отсчетов, т.к. измерить толщину пластинки при изменении положения клина

можно точнее, чем измерить угол поворота анализатора. Оптические методы анализа — это физико-химические методы, основанные на изучении взаимодействия с веществом электромагнитного излучения оптического диапазона, т.е. ультрафиолетового, видимого и инфракрасного излучений, и использовании этого взаимодействия для аналитических целей. Эти методы можно условно разделить на несколько групп. К первой группе отнесем методы, основанные на преломлении света (рефрактометрия), вращении плоскости поляризации луча света при прохождении его через оптически активную среду (поляриметрия), в основе которых лежит поляризационное воздействие света на анализируемое вещество. Ко второй группе относятся методы так называемой атомной спектроскопии, основанные на исследовании спектров испускания и спектров поглощения электромагнитного излучения веществом, находящимся в состоянии разреженного атомарного газа. К ним относятся атомно-эмиссионный и атомно-флуоресцентный методы, атомно-абсорбционный метод, а также рентгеноспектральные методы, хотя по диапазону длин волн электромагнитного излучения, взаимодействующего с анализируемым веществом, этот вид анализа к оптическим методам не относится. Эти методы используются для установления элементного состава анализируемого продукта. К третьей группе следует отнести методы молекулярной спектроскопии — спектроскопии поглощения в УФ- и видимой области, ИК-спектроскопии, с помощью которых может быть идентифицировано и количественно определено вещество, находящееся в молекулярной форме. Сущность всех физических и физико-химических методов анализа заключается в установлении соотношений между составом и свойствами химически равновесных систем. Результаты изучения этих соотношений могут быть представлены в виде диаграмм «состав—свойство», использование которых позволяет установить состав анализируемого вещества или смеси веществ, изучить влияние отдельных компонентов на свойства всей системы, обнаружить образование между компонентами системы новых стойких или нестабильных химических соединений и т.п. В большинстве случаев зависимость свойств от состава системы очень сложная. Часто одна и та же величина какой-то физической характеристики соответствует различным

значениям состава, т.е. свойство оказывается многозначной функцией состава. Это затрудняет его использование для целей контроля состава. Поэтому для прямых физико-химических методов, когда состав определяется как функция свойства, приходится использовать только те участки полной диаграммы «состав - свойство», на которых состав однозначно определяет свойство.

С ростом производительности и мощности цифровых технологий наблюдается очевидная тенденция к автоматизации всех инженерных задач и процессов. В настоящее время доступные вычислительные ресурсы имеют достаточно малую машинную погрешность. Например, аппроксимация числа с плавающей точкой при расчетах в большинстве современных программных продуктов учитывает от 14 до 17 значащих цифр, при необходимости существуют алгоритмы, увеличивающие это число, а соответственно и точность расчета.

ТЕСТ ДЛЯ САМОПОДГОТОВКИ

№	Задание теста	А	Б	С	Д
1	Какая из указанных реакции протекает при высокой температуре ?	$*\text{NH}_4^+ + \text{NaOH} \rightarrow$	$2\text{K}^+ + \text{Na}^+ + [\text{Co}(\text{NO}_2)_6]^{3-} \rightarrow$	$\text{Mg}^{2+} + 2\text{OH}^- \rightarrow \text{Mg}(\text{OH})_2 \downarrow$	$\text{Ba}^{2+} + \text{CO}_3^{2-} \rightarrow$
2	В какой среде протекает реакция: $2\text{Ba}^{2+} + 2\text{CH}_3\text{COO}^- + \text{Cr}_2\text{O}_7^{2-} + \text{H}_2\text{O} \rightarrow ?$	*Слабощелочной	Кислой	Щелочной	Слобокислой
3	Какая из чувствительностей объективно отражает чувствительность реакции ?	Открываемый максимум	*Предельное разбавление	Полное разбавление	Открываемый минимум
4	Какое изменение наблюдается при открытии катионов кальция оксалатом аммония ?	Желтый раствор	Выпадает желтый осадок	Образуется газ	* Выпадает белый осадок
5	Чему равен pH среда 0,01 нормального раствора NaOH ?	* pH= 12	pH=10	pH=8	pH=14
6	В какой среде протекает следующая реакция $\text{Mg}^{2+} + \text{HPO}_4^{2-} + \text{NH}_4\text{OH} \rightarrow \text{MgNH}_4\text{PO}_4 \downarrow + \text{H}_2\text{O}$	Кислой	*Слабощелочной	Щелочной	Слобокислой
7	Укажите единицы измерения открываемого минимума ?	Грамм – экв/л	Миллиграмм/л	Мол/л	*Микрограмм
8	Какого типа реакций используют при разделении 1-2 групп катионов ?	Нейтрализация	Окислительно-восстановления	*Осаждения	Реакция комплексобразования
9	Какое внешнее изменение наблюдается в реакции $\text{Ba}^{2+} + \text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7 \rightarrow ?$	*Желтый осадок	Красный раствор	Белый осадок	Образуется газ
10	Чему равен pH 0,001 молярного раствора HCl ?	pH=4	pH=11	pH=9	*pH=3
11	В каких условиях протекает реакция $\text{K}^+ + \text{HC}_4\text{H}_4\text{O}_6^- \rightarrow \text{KHC}_4\text{H}_4\text{O}_6 \downarrow + \text{Na}^+$	*При низкой температуре	Кислой среде	При высокой температуре	Щелочной среде
12	Каким реагентом определяют только катион аммония ?	$\text{Na}_3[\text{Co}(\text{NO}_2)_6]$	*Реактивом Несслера	Na_2HPO_4	NaOH

13	Какое внешнее изменение наблюдается в реакции катионов аммония реактивам Несслера ?	Образуется газ	Желтый раствор	*Выпадает красно-бурый осадок	Выпадает желтый раствор
14	При каких условиях осаждаются катионы -2 группы ?	Кислой	Щелочной	*Слабощелочной	Слобокислой
15	Какой метод химического анализа используют в настоящее время в качественном анализе?	Микрометод	*Полумикрометод	Макрометод	Полумакрометод
16	Укажите из приведенных сильный электролит и напишите его исоциирование	Ca(OH) ₂	NH ₄ OH	H ₂ O	* NH ₄ Cl
17	Какое изменение наблюдается при действии на ацетат ионы с хлоридом железе?	Выпадает бурый осадок	*Образуется раствор красного цвета	Выпадает белый осадок	Образуется желтый раствор
18	Какой групповой реагент используют для анионов 3 группы?	Хлорид бария	Сульфид аммония	Карбонат аммония	* Не имеет группового реагента
19	В какой среде осаждают анионы 2 группы?	Слабощелочной	*Слабокислый	Нейтральной	Щелочной
20	Какие катионы относятся к III группы катионов ?	* Fe ²⁺ , Fe ³⁺ , Ni ²⁺ , Co ²⁺ , Mn ²⁺	NH ₄ ⁺ , K ⁺ , Na ⁺ , Mg ²⁺	Ca ²⁺ , Ba ²⁺ , Sr ²⁺	Na ⁺ , Ba ²⁺ , Sr ²⁺ , Mn ²⁺
21	Какой из методов удаления ионов аммония является быстрым и эффективным?	*Связывание формалином	Удаление при высокой температуре	Удаление в присутствии щелочи	Осаждение с присутствием Несслера
22	Какая буферная смесь применяется для осаждения катионов 2 группы ?	* Аммонийная	Ацетагная	Фосфатная	Формиатная
23	Какая из объективно отражает чувствительность реакции?	Полное разбавление	Открываемый минимум	*Предельное разбавление	Открываемый максимум
24	Какая формула показывает форму ионного произведения воды ?	*[H ⁺].[OH ⁻]=10 ⁻¹⁴	pOH= -lg[OH ⁻]	[H ⁺].[OH ⁻]=10 ⁻¹⁴	K _{квд} = [H ⁺].[OH ⁻]
25	В чем отличия осадок BaHPO ₄ от других осадков бария 1 группы анионов ?	* Не растворяется не в чем	Растворяется в щелочном растворе	Растворяется в кислом растворе	Растворяется в слабощелочном растворе
26	Что образуется при действии группового реагента 1 группы анионов ?	*Выпадение белого осадка	Выделение газа	Выпадение желтого осадка	Выпадение красно-бурого осадка

27	Какая среда образуется при гидролизе соли CH_3COONa ?	Щелочная	* Слабокислая	Кислая	Слабощелочная
28	В чем растворяется осадок BaHPO_4 ?	* HCl	CH_3COOH	KOH	NaOH
29	В каких кислотах растворяется осадок сульфата бария BaSO_4 ?	HNO_3	HCl	* Не растворяется в кислых растворах	CH_3COOH
30	Какой реагент является групповым осадителем I группы анионов?	* BaCl_2	AgNO_3	Не имеет группового реагента	$\text{N}_2\text{H}_4\text{OH}$
31	Какое внешнее изменение наблюдается в реакции калия с гексакобальтнитридом натрия? $\text{Na}_2[\text{Co}(\text{NO}_2)_6]$	* Образуются желтый осадок	Образуются красный осадок	Образуются белый осадок	Образуются газ
32	На чем основан количественный анализ?	* На определении количества атомов, ионов или молекул в составе вещества	На определении атомов, ионов или молекул в составе вещества	На определении структурного строения веществ	На определении области веществ
33	Виды ошибок	Грубые	Случайные	* Систематические, случайные, грубые	Систематические
32	Способы выражения ошибок?	* Абсолютные и относительные ошибки	Систематические и случайные ошибки	Случайные и грубые ошибки	Систематические и грубые ошибки
33	Методы гравиметрического анализа?	* Методы отгонки и осаждения	Методы определения концентрации веществ	Методы определения массы веществ	Методы титрования веществ
34	В чем преимущество гравиметрического анализа перед другими методами?	* Чувствительность	Избирательность	Скорость	Точность
35	Какие вещества анализируют методом отгонки?	Легко осаждаемые	* Легко летучие	Мало растворимые	Легко растворимые
36	В чем недостаток метода отгонки перед методом осаждения?	* Ограниченность и применения	Чувствительности	Избирательности	Точности
37	Какие вещества считаются полностью осадившимися?	* Осадок $\text{PP} < 10^{-8}$	Осадок $\text{PP} > 10^{-6}$	Осадок $\text{PP} > 10^{-8}$	Осадок $\text{PP} = 10^{-6}$
38	По возможности, каким должен быть осадок в гравиметрическом анализе?	* Крупнокристаллическим	Аморфным	Мелкокристаллическим	Окрашенным

39	Сколько грамм соли нужно взять, чтобы приготовить 300 мл 3% -ного раствора NaCl?	600 г	300 г	900 г	* 9 г
40	Сколько грамм соли нужно взять KMnO ₄ , чтобы приготовить 1 л 5% -ного раствора KMnO ₄ ?	100 г	* 50 г	10 г	5 г
41	Сколько мл 0,1 N HCl требуется на нейтрализацию 10 мл 0,1 N раствора NaOH?	* 10,00 мл	0,00 мл	1,00 мл	100 мл
42	Сколько грамм соли нужно взять, чтобы приготовить 100 мл 3% -ного раствора?	300 г	500 г	* 3 г	1 г
43	В каких единицах выражается временная жесткость воды?	* мг-экв/л	мол/л	г/миллилитр	%
44	В чем преимущества кристаллических осадков, образованных в гравиметрии?	* Хорошо фильтруются и не подвергаются адсорбции	Быстро осаждаются	Хорошо испаряются	Не происходит окклюзия
45	В чем недостаток образования кристаллических осадков в гравиметрии?	* Требуется много времени	Мешает адсорбция	Фильтрация идет медленно	Низкая точность
46	В чем недостаток образования аморфных осадков в гравиметрии?	Мешает окклюзия	* Мешает адсорбция	Требуется много времени	Осадок бывает летучим
47	Требования к осаждаемой форме:	* Должны быть все выше перечисленные требования	Осадок должен быть по возможности крупно кристаллическим	Весовая форма должна легко переходить в осаждаемую форму	Полное осаждение
48	Какой должна быть весовая форма?	Должна быть химически неустойчивой	Молекулярная масса должна быть малой	* Должна быть химически устойчивой	Молекулярная масса должна быть немалой
49	Что такое явление осаднения?	* Окклюзия и адсорбция	Седиментация	Коагуляция	Кристаллизация
50	Условия образования кристаллических осадков?	* Осаждение в горячем виде, добавление осадителя по каплям	Добавление осадителя по каплям	Осаждение в присутствии кислот	Осаждение в присутствии кислот
51	Явление адсорбция это:	* Внешнее поглощение	Внутреннее поглощение	Поглощение кристаллических осадков	Осаждение в горячем виде
52	Как устанавливаются аналитические весы?	* Вдали от дорог не менее 50 метров, в горизонтальном состоянии.	В горизонтальном состоянии	Вдали от нагревательных приборов	Вдали от дорог не менее 50 метров

		адали от нагрева- тельных прибором			
53	Какой раствор в качестве установочного (стандартного) используется в методе нейтрализации?	* Оксалатная кислота	Гидрокс натрия	Хлоридная кислота	Гидроокись калия
54	Какое вещество применяется в качестве рабочего раствора в методе нейтрализации?	* Раствор КОН	Раствор KCl	Раствор NaCl	Раствор NH ₄ Cl
55	Какой индикатор применяется при определении временной жесткости воды в методе нейтрализации?	Фенолфталеин	* Метилоранж	Лакмус	Метилловое красное
56	Явление окклюзия это:	* Поглощения внутреннее кристаллических осадков	Поглощения внешних кристаллических осадков	Поглощения аморфных осадков	Все ответы верны
57	Какая реакция применяется в титриметрическом анализе?	Реакция полимеризация	Реакция этерификация	Реакция гидролиза	* Реакция нейтрализации
58	Классификация титриметрического анализа по типам реакций титрования?	* Реакции окисления-восстановления, реакции осаждения, реакции комплексообразования	Реакции осаждения	Реакции комплексообразования	Реакции окисления-восстановления
59	Какие методы титрования применяются в титровании?	* Метод прямого титрования, метод обратного титрования, метод замещения	Метод обратного титрования	Метод замещения	Метод прямого титрования
60	Что выражает нормальная концентрация?	Количество грамм-молей вещества, растворенного в 1 литр раствора	Количество грамм-молей вещества, раство реяного в 100 мл раствора	* Количество грамм-эквиваленты вещества, растворе нного в 1 л раствора	Количество граммов вещества, растворенного в 1 литр раствора
61	Причина изменения окраски индикатора по ионной теории:	Индикатор подвергается гидролизу	* Диссоциация индикатора	Смещение двойных связей в молекуле	Смещение двойных связей в молекуле, индикатор подвер гается гидролизу
62	Причина изменения окраски индикатора по хромефорной теории:	* Смещение двойных связей	Происходит диссоциация	Пполимеризация	Взаимодейст вует с кислотой

63	Задачи ауксохромных групп в индикаторах:	Оказывают действие на изменение окраски	Увеличивают избирательность индикатора	* Повышают глубину окраски индикатора	Ускоряют титрование
64	В каких координатах строят кривую титрования в методе нейтрализации?	pOH – значение тока	pH – значение тока	pOH – $V_{\text{теор.тит}}$	* pH – $V_{\text{титр.тит}}$
65	Как подбирают индикатор, пользуясь кривой титрования?	*Интервал перехода окраски должен совпадать с скачком титрования	Интервал перехода окраски должен совпадать с линией нейтральности	Интервал перехода окраски должен совпадать с горизонтальной линией	Интервал перехода окраски должен совпадать с горизонтальной линией, линией нейтральности, скачком титрования
66	Какие вещества нельзя определять методом нейтрализации?	Концентрацию щелочей	Концентрацию кислот	* Концентрацию металл-ионов	Временную жесткость воды
67	Каким способом определяют точку эквивалентности в методе нейтрализации?	По выпадению осадка	По изменению значения тока	*По изменению окраски индикатора	По образованию комплекса
68	Что определяют методом нейтрализации?	*Временную жесткость воды, концентрацию кислоты, концентрацию щелочи	Концентрацию кислоты	Концентрацию щелочи	Временную жесткость воды
69	Какие реакции относятся на современном этапе к окислительно-восстановительным реакциям?	Реакции, сопровождающиеся с приемом атомов кислорода	*Реакции, сопровождающиеся присоединением или потерей электронов	Реакции, сопровождающиеся с отдачей атомов водорода	Реакции, сопровождающиеся с приемом атомов водорода
70	Дайте определение окислительно-восстановительным реакциям по прежним представлениям?	Присоединением атомов водорода	Потерей атомов кислорода	Присоединением атомов кислорода	*Присоединением атомов водорода, потерей атомов кислорода, с присоединением атомов кислорода
71	Какие из перечисленных методов сопровождаются окислительно-восстановительной реакцией?	*Перманганатометрия, йодаметрия, бромометрия	Йодаметрия	Бромометрия	Перманганатометрия

72	Какие из перечисленных методов не сопровождаются окислительно-восстановительной реакцией?	Хромометрия	* Алканометрия	Хроматометрия	Иодаметрия
73	Какой прибор в гальваническом элементе показывает поток электронов?	* Вольтметр	Амперметр	Кулонометр	Омметр
74	Чем определяется сродство к электрону у ионов?	Значением тока	Электропускаяемостью	Электросопротивлением	* Потенциалом
75	Единице измерения потенциала?	* Вольт	Ампер	Ватт	Ом
76	Каким ученым изучены факторы, влияющие на потенциал?	Фарадей	Ломоносов	* Нернст	Геври
77	Факторы, влияющие на значение потенциала?	Концентрация	Температура	* Природа ионов, температура, концентрация	Природа ионов
78	Факторы, не влияющие на значение потенциала?	* Давление	Температура	Среда	Концентрация
79	Относительно, какого электрода измеряют окислительно-восстановительный потенциал?	* Водородного электрода	Углеродного электрода	Платинового электрода	Серебряного электрода
80	Чему равен потенциал водородного электрода?	Десяти	Единице	* Стандартно	Нулю
81	В каких случаях возникает нормальный потенциал?	* Если концентрация окисленных и восстановленных ионов равны	Если концентрация окисленных и восстановленных ионов равна нулю	Если концентрация окисленных ионов 10 раз выше концентрации восстановленных ионов	Если концентрация окисленных ионов 5 раз выше концентрации восстановленных ионов
82	Как обозначается истинный (реал) потенциал?	E°	$E_{\text{вост}}$	$E_{\text{окис}}$	* E
83	Как обозначается нормальный (стандарт) потенциал?	* E°	E	$E_{\text{окис}}$	$E_{\text{вост}}$
84	В каких координатах строят кривую титрования метода окисления-восстановления?	* $E - V_{\text{титрант}}$	$pH - V_{\text{вост}}$	$pH - V_{\text{окис}}$	$pH - V_{\text{титрант}}$
85	Причина изменения окраски индикаторов в методе окисления-восстановления?	Образование осадка	* Вступление в реакции с окислителем или восстановителем	Диссоциация индикаторов	Нейтрализация окислителя или восстановителя

86	Какой индикатор применяется при титровании в методе Мора?	* Хромат калия	Роданид калия	Хлорид железа	Ацетат натрия
87	Чем определяется область окраски редокс-индикаторов?	* рТ индикатор	ЭК индикатор	рК индикатор	рЕ индикатор
88	Как делают подбор индикатора в методе окисления-восстановления?	Если область изменения окраски совпадает с растворимостью	Если область изменения окраски совпадает с линией нейтральности	* Если область изменения окраски совпадает со скачком потенциала	Если область изменения окраски совпадает с растворимостью, с линией нейтральности, со скачком потенциала
89	Какой индикатор применяется в методе перманганатометрии?	Фенолфталеин	Метилоранж	Паранитрофенол	* Индикатор не применяется
90	Какие вещества можно определить методом перманганатометрии?	* Ионы железа, нитрит ионы, ионы олова	Нитрит ионы	Ионы олова	Ионы железа
91	С помощью какой кислоты определяют концентрацию раствора перманганата?	H_2SO_4	* $H_2C_2O_4$	HNO_3	H_3PO_4
92	В какой среде протекает перманганатометрическое титрование?	Слабощелочной	* Сильнокислой	Нейтральной	Щелочной среде
93	Какой индикатор применяется в методе йодометрии?	* Крахмал	Фенолфталеин	Лакмус	Индикатор не применяется
94	Какие вещества можно определить?	* Окислителей, восстановителей, и окислителей и восстановителей	Восстановителей	И окислителей и восстановителей	Окислителей
95	В какой среде протекает йодометрическое титрование?	Нейтральной	Слабощелочной	* Кислой	Щелочной среде
96	Какое вещество применяется в перманганатометрии в качестве установочного (стандартный) раствора?	Бура	* Шавелевая кислота	Серная кислота	Карбонат натрия
97	Какое вещество применяется в йодометрии в качестве установочного (стандартный) раствора?	Шавелевая кислота	* Бихромат калия	Карбонат натрия	Тетроборат натрия
98	Какой рабочий раствор применяется в йодометрии?	Раствор бихромата калия	Раствор щелочи	Раствор кислот	* Раствор тиосульфата натрия

99	В каких методах анализа применяется реакция окисления восстановления?	* ачественной, количественной анализ, физико-химический анализ	Количественный анализ	Физико-химический анализ	Качественный анализ
100	Какие атомы образуют координационные соединения в комплексах?	Атомы кислорода	Атомы водорода	* Атомы азота	Атомы углерода
101	В каких условиях образует металл ионы комплексы с комплексом III	В щелочной	* В слабо щелочной	В кислой	В слабо кислой
102	Какая группа металлов периодической системы не образует комплексы с комплексом III	III группа	II группа	* I группа	IV группа
103	Какие вещества определяют методом комплексометрии?	*Общую жесткость воды, постоянную жесткость воды, щелочно земельные элементы	Постоянную жесткость воды	Щелочной-земельные элементы	Общую жесткость воды
104	В какой среде определяют кальций методом комплексометрии?	В слабо щелочной	* В щелочной	В кислой	В нейтральной
105	Какой индикатор применяют при определении кальция комплексометрии?	Метилоранж	Фенолфталеин	* Мурексид	Эриохром чёрный
106	Какой индикатор используют при определении общую жесткость воды?	Лакмус	Метилоранж	Мурексид	* Хромоген чёрный
107	В каких координатах чертят кривые титрования в комплексометрии?	pK - V _{титрант}	E - V _{титрант}	* pMe - V _{титрант}	pH - V _{титрант}
108	Какие условия необходимы при титровании методом осаждения?	* Полное выпадение осадка, не должно влиять явление адсорбции, возможность нахождения точки эквивалентности	Не должно влиять явление адсорбции	Возможность нахождения точки эквивалента	Полное выпадение осадка
109	Каким ученым было предложено безиндикаторное титрование?	Ломоносов	* Гей-Люссак	Менделеев	Танянаев
110	Какой индикатор применяется при	* Хромат калия	Роданид калия	Хлорид железа	Ацетат натрия

	титрования в методе Мора?				
111	Какой рабочий раствор используют в методе Мора?	* Нитрат серебра	Роданид калия	Хлорид железа	Ацетат натрия
112	Какой индикатор применяется в методе Фольгарда?	Роданид натрия	*Хлорид железа	Бихромат калия	Лакмус
113	Какое вещество применяется рабочим раствором в методе Фольгарда?	* Роданид калия	Калий перманганат	Комплексон-III	Нитрат серебра
114	В какой единице выражается жесткость воды?	мг/мл	г-мол/л	* мг-экв/л	%
115	В настоящее время, из какого метода химического анализа используется в качественном анализе	*Полумикро метод	Микро метод	Макро метод	Полумикро метод
116	Укажите разницу между осадками йода серебра и хлорида серебра?	Растворяется в NH_4OH	Не растворяется в HNO_3	* Растворяется в HNO_3	Не растворяется в NH_4OH
117	Какие методы титрования применяются в титровании?	*Метод прямого титрования, метод обратного титрования, метод замещения	Метод обратного титрования	Метод замещения	Метод прямого титрования
118	Какой индикатор применяется при титровании в методе Мора?	* Хромат калия	Роданид калия	Хлорид железа	Ацетат натрия
119	В чем растворяется осадок BaHPO_4 ?	*HCl	KOH	CH_3COOH	NaOH
120	Какие анионы относятся к II группы катионов ?	*Cl ⁻ , Br ⁻ , J ⁻ , S ⁻ , CNS ⁻ , CN ⁻	CO_3^{2-} , HPO_4^{2-} , SO_4^{2-} , SO_3^{2-} , CrO_4^{2-}	NO_3^- , NO_2^- , CH_3COO^- , ClO_3^- , MnO_4^-	CNS^- , CN^- , SO_4^{2-} , SO_3^{2-} , CrO_4^{2-}

ГЛОССАРИЙ

Рус	
Аналитическая химия	изучает принципы и методы идентификации веществ и их компонентов (качественный анализ), а также определения количественного соотношения компонентов (атомы, молекулы, фазы и т.п.) в образце (количественный анализ).
Абсорбция	поглощение вещества из газа или жидкости жидкостью (абсорбентом, поглотителем). При абсорбции поглощение вещества происходит во всем объеме поглотителя
Автоклав	устройство (химический реактор) для проведения физико-химических процессов в замкнутом объеме под давлением.
Адсорбция	концентрирование вещества из газа или раствора на поверхности твердого вещества – адсорбента. Наиболее известны следующие адсорбенты: <i>активные угли, силикагель, алюмогель, цеолиты.</i>
Активность	действующая эффективная концентрация электролита, т.е. концентрация, при которой электролит проявляет свои химические и физические свойства
Активные молекулы	молекулы, обладающие избыточной энергией, достаточной для участия в химической реакции.
Аммиакаты	комплексные соединения с молекулами аммиака в качестве лигандов: $[\text{Cu}(\text{NH}_3)_4]\text{SO}_4$, $[\text{Pt}(\text{NH}_3)_6]\text{Cl}_4$
Аморфность	твердое состояние вещества, в котором отсутствуют признаки кристаллического строения; характерно для стекла и многих твердых органических веществ.
Амфолиты	вещества, которые согласно <i>протонной теории кислот и оснований</i> могут в одних условиях отдавать, а в других принимать протоны, например.
Амфотерность	
Апатит	природное соединение (минерал), содержащее $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$, CaF_2 или CaCl_2 . Обычно его состав соответствует формуле $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2\text{-CaF}_2$.
Ареометр	прибор для измерения плотности жидкостей и растворов, выполненный в виде поплавка. По глубине погружения ареометра в жидкость или раствор находят их относительную плотность.
Бензин	горючая смесь лёгких углеводородов с температурой кипения от 30 до 200 °С.

Бораты	соли борной кислоты.
Бронза	сплав меди с различными металлами (олово, алюминий, бериллий, свинец, кадмий, хром и др.). Соответственно, бронза называется оловянной, алюминиевой, бериллиевой и т.п.
Буферные растворы	растворы с определённой устойчивой концентрацией водородных ионов; смесь слабой кислоты и её соли или слабого основания и его соли.
Валентность	способность атома присоединять или замещать определенное число других атомов или атомных групп с образованием химической связи.

Валентный угол	угол, образованный направлениями химических связей, исходящими из одного атома. Валентные углы зависят как от индивидуальных особенностей присоединенных атомов, так и от гибридизации атомных орбиталей центрального атома.
Весы	устройство или прибор для определения массы тел (взвешивания) по действующему на них весу, который может быть определён как через сравнение с весом эталонной массы (в рычажных весах), так и через измерение этой силы через другие физические величины.
Весы –	устройство или прибор для определения массы тел (взвешивания) по действующему на них весу, который может быть определён как через сравнение с весом эталонной массы, так и через измерение этой силы через другие физические величины. физическая субстанция со специфическим химическим составом. Каждому веществу присущ набор свойств – объективных характеристик, которые определяют индивидуальность конкретного вещества и тем самым позволяют отличать его от всех других веществ.
Влажность	показатель содержания воды в физических телах или средах; зависит от природы вещества, а в твёрдых телах, кроме того, от степени измельчённости или пористости. Влажность обычно характеризуется количеством воды в веществе, выраженным в процентах от первоначальной массы влажного вещества.
Внешняя сфера	комплексного соединения – частицы, связанные с <i>комплексной частицей</i> ионной или межмолекулярными связями, включая водородные.
Внутренняя сфера	комплексного соединения – центральный атом со связанными с ним лигандами, то есть, собственно, <i>комплексная частица</i> .

Водородная связь	форма ассоциации между электроотрицательным атомом и атомом водорода H, связанным ковалентно с другим электроотрицательным атомом.
Водородный показатель pH	мера активности (в очень разбавленных растворах она эквивалентна концентрации) ионов водорода в растворе, и количественно выражающая его кислотность; вычисляется как отрицательный (взятый с обратным знаком) десятичный логарифм активности водородных ионов, выраженной в молях на литр
Восстановители	вещества, отдающие электроны в окислительно-восстановительных реакциях; это простые вещества и соединения, содержащие элементы в минимальных отрицательных степенях окисления: H_2S , NH_3 , N_2H_4 и др.
Восстановление	процесс приема электронов, протекающий в окислительно-восстановительных реакциях.
Выпаривание	процесс концентрирования растворов путём испарения растворителя; чаще всего производится при повышенной температуре.
Вырожденные орбитали	– орбитали одного подуровня, имеющие одинаковую энергию; так, <i>p</i> -орбитали – трехкратно, <i>d</i> -орбитали – пятикратно, а <i>f</i> -орбитали – семикратно вырождены.
Выход реакции	отношение величины практически полученной порции вещества, к величине порции, рассчитанной теоретически.
Выщелачивание	перевод в раствор (обычно водный) одного или нескольких компонентов твёрдого вещества с помощью водного или органического растворителя, часто при участии газов – окислителей или восстановителей.
Вяжущие материалы	вещества, способные затвердевать в результате физико-химических процессов. Переходя из тестообразного в камневидное состояние, вяжущее вещество скрепляет между собой камни либо зёрна песка, гравия, щебня.
Атмосферные газы	газы, составляющие оболочку небесного тела, удерживаемую около него гравитацией (атмосферу). Приблизительный состав атмосферы Земли: 78,08 % азота, 20,95 % кислорода, изменяющееся количество водяного пара (в среднем около 1 %), 0,93 % аргона, 0,038 % углекислого газа, и небольшое количество водорода, гелия, других благородных газов и загрязнителей.
Природный газ	смесь газов, образовавшаяся в недрах земли при анаэробном разложении органических веществ; относится к полезным ископаемым. Основную часть природного газа составляет метан (CH_4) – от 92 до 98 %.

Угарный газ	оксид углерода (II) -CO.
Углекислый газ	оксид углерода (IV) - CO ₂ .
Электронный газ	совокупность делокализованных (свободных) валентных электронов в кристаллических решетках металлов.
Газоанализаторы	приборы газового контроля.
Газовый анализ	качественное обнаружение и количественное определение компонентов газовых смесей.
Гелеобразование	образование коллоидного раствора.
Гель	коллоидный раствор в виде желатинообразной студенистой массы (в отличие от золя – жидкого коллоидного раствора).
Гематит (красный железняк)	природное соединение (минерал), химическая формула Fe ₂ O ₃ .
Гемоглобин	комплексное соединение железа (II) с органическими лигандами, красный пигмент крови человека и животных, который переносит кислород от органов дыхания к тканям и углекислый газ от тканей к дыхательным органам.
Гетерогенное равновесие	равновесие в системе, компоненты которой находятся в разных агрегатных состояниях
Гетерогенные реакции	химические реакции с участием веществ, находящихся в разных фазах и составляющих в совокупности гетерогенную систему.
Гидратация	образование в водных растворах оболочек из молекул воды вокруг молекул или ионов растворенного вещества.
Гидраты	продукты гидратации: соединения молекул или ионов растворенного в воде вещества с молекулами воды.
Гидриды	бинарные соединения водорода со всеми металлами и с теми неметаллами, электроотрицательность которых ниже, чем электроотрицательность водорода.
Гидрирование (гидрогенизация)	в органической химии реакции присоединения водорода.
Гидроанионы	кислотные остатки (анионы) двух-, трех- и многоосновных кислот, содержащие атом водорода: HCO ₃ ⁻ , HPO ₄ ²⁻ и др.
Гидрогалогенирование	присоединение галогеноводородов к органическим соединениям.
Гидроксиды	вещества, формульная единица которых содержит одну или несколько OH-групп.

Гидросокомплессы	комплексные анионы, содержащие в качестве лигандов гидроксид-анионы, например, $K_3[Al(OH)_6]$ – гексагидроксоалюминат калия.
Гидролиз	обменная реакция вещества с водой. В неорганической химии рассматривается гидролиз солей, при протекании которого смещается равновесие электролитической диссоциации воды и изменяется среда раствора.
Гипохлориты	соли хлорноватистой кислоты $HOClO$
Гомогенные реакции	химические реакции, протекающие полностью в одной фазе.
Гомология	явление существования однотипных химических соединений, в ряду которых (<i>гомологический ряд</i>) последующее соединение отличается от предыдущего на одну и ту же группу атомов; члены такого ряда называются гомологами.
Горение	быстрое окисление кислородом, сопровождаемое появлением пламени.
Горная порода	агломерат нескольких различных по составу минералов; основные горные породы – <i>гранит, гнейс, базальт, порфир</i> .
Давление	характеристика подвижности молекул (или ионов) в газах, жидких веществах, растворах; определяется силой действия частиц на стенки сосуда.
Осмотическое давление раствора	давление, которое оказывают молекулы воды, самопроизвольно переходящие в раствор через полупроницаемые перегородки (мембраны) клеточного или животного происхождения, либо полученные искусственным путем.
Давление диссоциации вещества	равновесное парциальное давление газа, получающегося при разложении вещества, например, карбоната кальция и др.
Двойная связь	ковалентная химическая связь, обусловленная двумя общими электронными парами.
Двойной электрический слой	слой катионов около поверхности электрода, образующийся вследствие электростатического взаимодействия с электронами в приповерхностном слое металла.
Десорбция	удаление адсорбированных веществ из сорбента; процесс, обратный адсорбции.
Диссоциация	распад частицы на несколько более мелких частиц; в зависимости от воздействия, вызывающего диссоциацию;

Термическая диссоциация	разложение вещества при его нагревании.
Фотохимическая диссоциация	разложение вещества, вызываемое действием света.
Электролитическая диссоциация	распад вещества (электролита) на ионы при его растворении в воде.
Жесткость воды	свойство природной воды, обусловленное присутствием в ней растворимых солей кальция и магния.
Жидкие кристаллы	состояние веществ, промежуточное между жидким и кристаллическим.
Золота сплавы	сплавы, главным компонентом которых является золото. Другими компонентами этих сплавов могут быть серебро, медь, платина, палладий, висмут, свинец, олово, магний и другие металлы.
Иодометрия	титриметрический метод анализа, основанный на применении иодида калия KI.
Ион	заряженные частицы, представляющие собой атом или группу химически связанных атомов с избытком электронов (<i>анионы</i>) или с недостатком их (<i>катионы</i>).
Ионизационный потенциал	наименьший потенциал, необходимый для отрыва электрона от атома, молекулы, иона;
Иониты	твердые нерастворимые в воде и в органических растворителях вещества, способные к ионному обмену с находящимися в растворе электролитами
Ионная связь	прочная химическая связь, образующаяся между атомами с большой разностью ($>1,7$ по шкале Полинга) электроотрицательностей, при которой общая электронная пара полностью переходит к атому с большей электроотрицательностью
Ионная сила раствора	мера интенсивности электрического поля, создаваемого ионами в растворе
Катализ	увеличение скорости химической реакции в присутствии веществ - <i>катализаторов</i> .
Гетерогенный катализ	увеличение скорости реакции под воздействием катализатора, отделенного от реагирующей системы границей раздела.
Гомогенный катализ	увеличение скорости реакции под воздействием катализатора, который образует однородную (жидкую или газовую) систему с реагирующими веществами.
Качественный анализ	раздел аналитической химии, совокупность методов обнаружения и идентификации элементов и соединений, входящих в анализируемое вещество или в смесь веществ.

Кислотное число	величина, характеризующая содержание кислот в некоторых технических и природных продуктах
Кислоты и основания	важнейшие классы химических соединений, определение которых зависит от соответствующей теории кислот и оснований
Количественный анализ	раздел аналитической химии, задачей которого является определение количества (содержания) химических элементов и их соединений в анализируемом веществе или смеси веществ.
Комплексообразователь	центральный атом комплексной частицы
Конденсация	переход вещества из газообразного состояния в жидкое
Кондуктометрия	метод анализа, основанный на измерении электропроводности растворов

Константа равновесия	величина, определяющая для данной химической реакции соотношение между термодинамическими активностями исходных веществ и продуктов в состоянии химического равновесия
Константа скорости реакции	коэффициент пропорциональности в кинетическом уравнении.
Концентрат	технический термин, относящийся к продуктам обогащения какого-либо исходного сырья в процессе получения простых и сложных веществ
Концентрация раствора	содержание растворенного вещества в единице массы или объема раствора или растворителя.
Координационная связь	химическая связь между <i>комплексообразователем</i> и <i>лигандами</i> в комплексах
Координационная емкость лиганда	число химических связей, образуемых лигандом с <i>комплексообразователем</i> (<i>денатность</i>).
Координационная сфера	часть комплексного соединения, состоящая из <i>комплексообразователя</i> и окружающих его <i>лигандов</i> (<i>внутренняя сфера</i>).
Коррозия металлов	разрушение металлов вследствие физико-химического воздействия внешней среды
Корунд	природное соединение (минерал) $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$;
Костяной уголь	уголь, получаемый при нагревании без доступа воздуха обезжиренных костей
Крекинг	высокотемпературная переработка нефти или ее фракций с целью получения низкомолекулярных продуктов

Кристаллизация	процесс образования и роста кристаллов из раствора, расплава или газа.
Кристаллическая решетка	модель кристаллического состояния, отражающая строгую повторяемость в расположении частиц
Кристаллография	наука о кристаллах, изучающая закономерности их образования, структуру и свойства.
Кристаллохимия	часть <i>кристаллографии</i> , изучающая пространственное расположение атомов (ионов, молекул) в кристаллах, природу химической связи между ними, зависимость строения кристаллов от условий их получения, физико-химические свойства кристаллов, их взаимодействие с внешней средой.
Кулонометрия	метод анализа, основанный на измерении количества электричества, расходуемого на электрохимическое окисление или восстановление.
Легирование	введение в железо других металлов с целью получения <i>легированных сталей</i> .
Магнитные свойства вещества	способность вещества создавать собственное магнитное поле и взаимодействовать с внешним магнитным полем.
Мазут	остаток после отгона из нефти легких фракций (бензина, лигроина, керосина, дизельного топлива)
Межъядерное расстояние	расстояние между ядрами атомов в молекуле или кристаллической решетки.
Металлическая связь	химическая связь, обусловленная наличием относительно свободных электронов; характерна как для чистых металлов, так и их сплавов и интерметаллических соединений.
Металлоорганические соединения	соединения, содержащие одну или более связей металл-углерод; такие соединения (алкильные, алифатические, ароматические и др.) образуют все металлы.
Механохимия	химическая наука, изучающая химические превращения веществ под действием механических сил.
Многоядерные комплексные соединения	соединения с несколькими комплексообразователями

ЛИТЕРАТУРА

1. Аналитическая химия: Учебник / Под ред. Ищенко А.А.. - М.: Academia, 2017.- 512с.
2. Аналитическая химия. Методы разделения веществ и гибридные методы анализа. Т.2 / Под ред. Москвина Л. - М.: Academia, 2018. - 608 с.
3. David Harvey Modern Analytical Chemistry 1-2 т 2001 г
4. Г.Кристиан Аналитическая химия 1-2 т. 2004г
5. Алексеев В.Н. “Основы качественного химического полу микроанализа”. М.: Химия, 1972 й.
6. Алексеев В.Н. “Количественный анализ”. – М.: Химия, 1972 й.
7. Крешков А.М. Основы аналитической химии, 1-2 том., М.: Химия, 1965 г.
8. Аналитическая химия и физико-химические методы анализа. Т.2: Учебник / Под ред. Ищенко А.А.. - М.: Academia, 2018. - 512 с.
9. Аналитическая химия и физико-химические методы анализа. Т.1: Учебник / Под ред. Ищенко А.А.. - М.: Academia, 2018. - 512 с.
10. Васильев В.П. “Аналитическая химия” 1-2 том. – М.: Химия, 1989 й.
11. Александрова, Э.А. Аналитическая химия в 2 кн. Кн. 2. Физико-химические методы анализа: Учебник и практикум / Э.А. Александрова, Н.Г. Гайдукова. - Люберцы: Юрайт, 2016. - 355 с.
12. Александрова, Э.А. Аналитическая химия. Теоретические основы и лабораторный практикум. В 2 кн. Кн. 2. Физико-химические методы анализа / Э.А. Александрова. - М.: Колос С, 2011г.-350с.
13. Александрова, Э.А. Аналитическая химия в 2 кн. Кн. 1. Химические методы анализа: Учебник и практикум / Э.А. Александрова, Н.Г. Гайдукова. - Люберцы: Юрайт, 2016.-551с.
14. Александрова, Э.А. Аналитическая химия в 2 книгах. Книга 1. Химические методы анализа: Учебник и практикум /

Э.А. Александрова, Н.Г. Гайдукова. - Люберцы: Юрайт, 2015г. - 551 с.

15. Александрова, Э.А. Аналитическая химия. Теоретические основы и лабораторный практикум. В 2-х кн. Кн. 1. Химические методы анализа / Э.А. Александрова. - М.: Колоо С, 2011. - 549 с.

16. Алов, Н.В. Аналитическая химия и физико-химические методы анализа. В 2-х т. Аналитическая химия и физико-химические методы анализа: Учеб. для студ. учреждений высш. проф. образования / Н.В. Алов. - М.: ИЦ Академия, 2012. - 768 с.

17. Булатов, М.И. Аналитическая химия. Методы идентификации и определения веществ: Учебник/М.И. Булатов, А.А. Ганеев и др. - СПб.: Лань, 2019. - 584 с.

18. Валова, (Копылова) В.Д. Аналитическая химия и физико-химические методы анализа: Практикум / (Копылова) В.Д. Валова. - М.: Дашков и К, 2013. - 200 с.

19. Вершинин, В.И. Аналитическая химия: Учебник / В.И. Вершинин, И.В. Власова, И.А. Никифорова. - СПб.: Лань, 2017. - 428 с.

20. Глубоков, Ю.М. Аналитическая химия: Учебник для студентов учреждений среднего профессионального образования / Ю.М. Глубоков, В.А. Головачева, Ю.А. Ефимова; Под ред. А.А. Ищенко. - М.: ИЦ Академия, 2013. - 320 с.

21. Григорьянц, И.К. Аналитическая химия / И.К. Григорьянц, Л.А. Арбузова. - М.: МГИУ, 2007. - 68 с.

22. Жебентяев, А.И. Аналитическая химия. Практикум: Учебное пособие / А.И. Жебентяев, А.К. Жерносек, И.Е. Талуть. - М.: Инфра-М, 2018. - 272 с.

23. Ищенко, А.А. Аналитическая химия и физико-химические методы анализа: В 2 т. Т. 1: Учебник / А.А. Ищенко. - М.: Академия, 2017. - 352 с.

24. Ищенко, А.А. Аналитическая химия и физико-химические методы анализа: В 2 т. Т. 2: Учебник / А.А. Ищенко. - М.: Академия, 2012. - 384 с.

25. Комиссарова, Л.Н. Неорганическая и аналитическая химия скандия / Л.Н. Комиссарова. - М.: УРСС, 2006. - 512 с.

26. Комиссарова, Л.Н. Неорганическая и аналитическая химия скандия, , стереотипное / Л.Н. Комиссарова. - М.: УРСС, 2006. - 512 с.

27. Кристиан, Г. Аналитическая химия. В 2-х т. Аналитическая химия / Г. Кристиан. - М.: Бином. ЛЗ, 2012. - 1128 с.
28. Кристиан Г.Д. Аналитическая химия в 2-х томах т.1 и т.2 / Г.Д. Кристиан. - М.: Бином. Лаборатория знаний, 2011. - 1127 с.
29. Мовчан Н.И. Аналитическая химия: Учебник / Н.И. Мовчан, Т.С. Горбунова, Р.Г. Романова. - М.: Инфра-М, 2016. - 112 с.
30. Москвин Л.Н. Аналитическая химия: В 3 т.Т. 1: Учебник / Л.Н. Москвин. - М.: Академия, 2013. - 288 с.
31. Москвин, Л.Н. Аналитическая химия: В 3 т.Т. 2: Учебник / Л.Н. Москвин. - М.: Академия, 2017. - 336 с.
32. Петрухин, О.М. Аналитическая химия. Химические методы анализа: Учебное пособие / О.М. Петрухин. - М.: Альянс, 2016. - 400 с.
33. Саенко, О.Е. Аналитическая химия: учебник / О.Е. Саенко. - РнД: Феникс, 2018г.4с.
34. Саенко, О.Е. Аналитическая химия: Учебник / О.Е. Саенко. - РнД: Феникс, 2015г. - 96 с.
35. Саенко, О.Е. Аналитическая химия: Учебник для средних специальных учебных заведений / О.Е. Саенко. - РнД: Феникс, 2013. - 287 с.
36. Харитонов, Ю.Я. Аналитическая химия (аналитика). Т.2. Количественный анализ. Физико-химические (инструментальные) методы анализа: Учебник для вузов / Ю.Я. Харитонов. - М.: Высшая школа, 2010. - 559 с.
37. Харитонов, Ю.Я. Аналитическая химия (аналитика). Т.1. Общие теоретические основы. Качественный анализ: Учебник для вузов / Ю.Я. Харитонов. - М.: Высшая школа, 2010. - 615 с.
38. Харитонов, Ю.Я. Аналитическая химия. Кн.2. М.: Высшая школа, 2003г.-345
39. Нефедов П.П., Лавренко П.Н. Транспортные методы в аналитической химии полимеров. Л., Химия, 1979. 232 с.
40. Тенников М.Б. и др. / Высокомолекулярные соединения, 1977, т. А19, №3, с. 657 - 660.
41. Беленький Б.Г., Виленчик Л. 3. Хроматография полимеров. М., Химия, 1978. 344 с.
42. Фритц Дж., Гьерзе Д.Г., Поланд К. Ионная хроматография: Пер. с англ. / Под ред. В.Г. Березкина. М., Мир, 1984. 224 с.

СОДЕРЖАНИЕ

ВВЕДЕНИЕ	3
----------------	---

Часть-I

Глава I

Аналитическая химия	6
1. Проблемы и методы аналитической химии	6
2. Предмет аналитической химии и история его развития	14
3. Аналитик как «ученый-детектив»	20
4. Классификация методов анализа	23
Закон действующих масс и значение ее в анализе.	
Способы проведения аналитических реакций	28

Глава II

Электролитическая диссоциация. Сильные и слабые электролиты	34
Основные свойства буферных растворов ионное произведение воды	40
Реакции обмена, сопровождаемые гидролизом.	
Амфотерность	51

Глава III

Окислительно-восстановительные реакции и их значение в анализа	61
---	----

Глава IV.

Комплексные соединения. Реакции комплексообразование.	
Применение комплексных соединений в аналитической химии	70

Глава V.

Классификация Катионов Первая Аналитическая Группа Катионов	79
1. Общая характеристика катионов первой группы	79
2. Реакции катиона натрия Na^+	81
3. Реакции катиона калия K^+	84

4. Реакции катиона аммония NH_4^+	89
5. Реакции катиона магния Mg^{2+}	91

Глава VI

Вторая аналитическая группа катионов.....	96
1. Общая характеристика катионов второй группы.....	96
2. Действие группового реагента.....	97
3. Реакции катиона бария Ba^{2+}	99
4. Реакции катиона стронция Sr^{2+}	102
5. Реакции катиона кальция Ca^{2+}	103
6. Ход анализа смеси катионов 2-й и 1-й групп.....	104

Глава VII

Третья аналитическая группа катионов.....	107
1. Общая характеристика катионов 3-й группы.	
Разделение ее на подгруппы.....	107
2. Действие группового реагента.....	109
3. Реакции катиона алюминия Al^{3+}	111
4. Реакции катиона хрома Cr^{3+}	113
5. Реакции катиона железа (III) Fe^{3+}	115
6. Реакции катиона железа (II) Fe^{2+}	117
7. Реакции катиона марганца Mn^{2+}	119
8. Реакции катиона цинка Zn^{2+}	122
§ 9. Реакции катиона кобальта Co^{2+}	124
10. Реакции катиона никеля Ni^{2+}	126
11. Ход анализа смеси катионов 3, 2 и 1-й групп.....	127

Глава VIII

Классификация анионов. Реакция и Ход анализа смеси анионов..	136
Реакции сульфат-иона SO_4^{2-}	138
Реакции сульфит-иона SO_3^{2-}	139
Реакции тиосульфат-иона $\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$	142
Реакции карбонат-иона CO_3^{2-}	143
Реакции фосфат-иона PO_4^{3-}	145
Реакции фосфат-иона PO_4^{3-}	148
Реакции хлорид-иона Cl^-	152
Реакций иодид-иона I^-	156
Реакции сульфид-иона S^{2-}	158

Глава IX

Вторая аналитическая группа анионов.....	151
Реакции хлорид-иона Cl^-	152
Реакций иодид-иона I^-	156
Реакции сульфид-иона S^{2-}	158

Глава X

Третья аналитическая группа анионов.....	161
Реакции нитрат-иона NO_3^-	161
Реакции нитрит-иона NO_2^-	163

Часть 2

Глава XI

Количественный анализ.....	168
Классификация методов количественного анализа.....	168
Теория ошибок.....	170
Основы гравиметрического анализа. Метод отгонки.	
Метод осаждения в гравиметрии.....	172
Условия осаждения кристаллических осадков.....	173

Глава XII

Объемный (титриметрический) анализ теоретическая часть.....	177
1. Принцип объемного (титриметрического) анализа.....	177
2. Методы объемного (титриметрического) анализа.....	179
3. Концентрация рабочих титрованных растворов.....	182
4. Приготовленные и установленные растворы.....	185
5. Пользование измерительной посудой.....	190
6. Точность объемно-аналитических определений.....	195
7. Вычисления в объемном анализе.....	197

Глава XIII.

Метод нейтрализации (насыщения) методы объемного анализа, основанные на реакциях обмена теоретическая часть.....	204
1. Сущность метода нейтрализации.....	204
2. Индикаторы в методе нейтрализации (индикаторы pH).....	206
3. Кривые титрования. Выбор индикатора.....	214
4. Порядок титрования.....	221
Применение метода нейтрализации.....	222
5. Приготовление рабочего титрованного раствора соляной кислоты.....	222

6. Определение содержания щелочи в растворе	225
7. Определение едкого натра и карбоната натрия при совместном присутствии в растворе	226
8. Определение содержания аммиака в солях аммония методом обратного титрования	228
9. Определение карбонатной жесткости воды.....	229
10. Приготовление рабочего титрованного раствора щелочи.....	230
11. Определение содержания органической кислоты в образцах ..	233
12. Определение карбоната кальция в известковых удобрениях....	234
13. Определение азота в органических веществах по Кьельдалю ..	235
14. Кислотно - основное титрование в неводных растворах	238

Глава XIV.

Методы объемного анализа, основанные на реакциях окисления-восстановления (оксидиметрия) перманганатометрия.....	241
1. Сущность метода перманганатометрии	241
2.1. Приготовление и хранение рабочего титрованного раствора перманганата калия $KMnO_4$	244
2.2. Определение железа в растворе соли Мора.....	248
2.3. Определение содержания кальция в растворе.....	249

Глава XV.

Йодометрия теоретическая часть	253
1. Сущность метода йодометрии	253
2. Крахмал как индикатор йодометрии	256
3. Приготовление рабочего титрованного раствора тиосульфата натрия.....	258
4. Приготовление рабочего титрованного раствора йода.....	259
5. Определение мышьяка в растворе арсенита натрия	260
6. Определение содержания меди в растворе.....	262
7. Определение содержания меди в хлорокиси меди	263
8. Определение содержания нитрита в растворе	264
9. Определение содержания свободного хлора в воде.....	265

Глава XVI

Методы объемного анализа, основанные на реакциях комплексообразования Комплексометрия	268
1. Сущность метода комплексометрии.....	268
2. Основные индикаторы комплексометрии.....	270

3. Методы комплексометрического титрования.....	272
4. Определение общей жесткости воды	273
5. Определение кальция и магния в водной вытяжке из почвы	273
6. Определение примесей магния в калийных удобрениях.....	277

Глава XVII.

Хроматографические методы анализа	281
Ионообменная хроматография.....	284
Элюатом является элюент (вода).....	287

Глава XVIII.

Оптические методы анализа	295
1. Атомная электронная спектроскопия.....	297
2. Молекулярная электронная спектроскопия.....	298
Тест для самоподготовки.....	302
Глоссарий.....	312
Литература	320

**Ш.А. Муталов, Ш.П. Нуруллаев,
Н.Ш. Рахматова, М.Г. Бекмуратова**

**АНАЛИТИЧЕСКАЯ,
ФИЗИЧЕСКАЯ И
КОЛЛОИДНАЯ ХИМИЯ**
(Аналитическая химия)

Мухаррир Лазиз Тангриев
Бадий мухаррир ва
техник мухаррир *Дилмурод Жалилов*
Сахифаловчи *Мадина Абдуллаева*
Мусаххих Низора Фаниева

Нашриёт лицензияси АИ № 315. 24.11.2017.
2020-йил 2-октябрда босишга рухсат этилди.
Бичими 60x84 1/16. Times New Roman гарнитураси.
Офсет босма. 20,5 шартли босма табоқ. 22,45 напш табоғи.
Адади 200 нусха. 157 рақамли буюртма.
Баҳоси шартнома асосида

YOSHLAR NASHRIYOT UYI.
Шайхонтохур тумани, Навоий кўчаси, 11-уй.

«Yoshlar matbuoti» MCHJda chop etildi. 100113. Toshkent,
Chilonzor-8, Qatortol ko'chasi, 60.

ISBN 978-9943-6679-5-2



9 789943 667952