

Учреждение образования «Белорусский государственный педагогический
университет имени Максима Танка»

УТВЕРЖДАЮ

Проректор по учебной и
информационно-аналитической



В.М. Зеленкевич

Регистрационный № УД-25-02/02 уч.

АНАЛИТИЧЕСКАЯ ХИМИЯ

Учебная программа учреждения высшего образования
по учебной дисциплине для специальности
1–02 04 01 Биология и химия

Учебная программа составлена на основе типовой учебной программы для учреждений высшего образования по учебной дисциплине «Аналитическая химия», утвержденной 04.02.2015, регистрационный № ТД – А 529/тип.

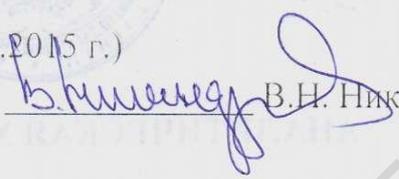
СОСТАВИТЕЛЬ:

Н.В. Суханкина, кандидат педагогических наук, доцент

РЕКОМЕНДОВАНА К УТВЕРЖДЕНИЮ:

Кафедрой химии

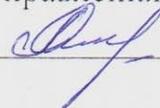
(протокол № 1 от 28.08.2015 г.)

Заведующий кафедрой  В.Н. Никандров

Научно-методическим советом учреждения образования «Белорусский государственный педагогический университет имени Максима Танка»
(протокол № 1 от 20.10. 2015 г.)

Оформление учебной программы и сопровождающих её материалов действующим требованиям Министерства образования Республики Беларусь соответствует

Методист учебно-методического
управления БГПУ



Е.А. Кравченко

ПОЯСНИТЕЛЬНАЯ ЗАПИСКА

Учебная программа по учебной дисциплине «Аналитическая химия» разработана для учреждений высшего образования Республики Беларусь в соответствии с требованиями образовательного стандарта высшего образования первой ступени по специальности 1-02 04 01 «Биология и химия».

Целью изучения учебной дисциплины «Аналитическая химия» является получение студентами базовых знаний по всем аспектам современной аналитической химии, разрабатывающей на основе фундаментальных законов естествознания принципиальные методы и приемы аналитических измерений.

К основным задачам учебной дисциплины относится изучение теории и практики основных химических и физико-химических методов качественного и количественного анализа органических и неорганических веществ.

Для изучения данной учебной дисциплины необходимы знания, полученные при изучении учебных дисциплин «Общая и неорганическая химия», «Органическая химия». Содержание учебной дисциплины «Аналитическая химия» является базой для дальнейшего изучения учебных дисциплин химического блока – «Методика преподавания химии», «Биологическая химия», а также дисциплин биологического блока путем установления межпредметных связей.

Изучение учебной дисциплины «Аналитическая химия» должно обеспечить формирование у студентов академических, социально-личностных и профессиональных компетенций.

Требования к академическим компетенциям.

Студент должен:

– АК-1. Уметь применять базовые научно-теоретические знания для решения теоретических и практических задач.

– АК-3. Владеть исследовательскими навыками.

– АК-4. Уметь работать самостоятельно.

– АК-7. Иметь навыки, связанные с использованием технических устройств, управлением информацией и работой с компьютером.

Требования к социально—личностным компетенциям.

Студент должен:

– СЛК-4. Владеть навыками здоровьесбережения.

– СЛК- 6. Уметь работать в команде.

Требования к профессиональным компетенциям.

Студент должен быть способен:

– ПК-14. Развивать навыки самостоятельной работы обучающихся с учебной, справочной, научной литературой и др. источниками информации.

В результате изучения дисциплины студент должен

знать:

– положения теории растворов электролитов и закона действующих масс;

– сущность и характеристику методов выделения, разделения и концентрирования;

– классификацию и теоретические основы качественных химических методов анализа, групповые и индивидуальные свойства ионов и веществ;

– теоретические основы и возможности применения количественных химических методов анализа (гравиметрического, титриметрического);

– специфику анализа различных объектов, включая вещества и продукты природного и синтетического происхождения;

– общие представления о физико-химических методах анализа, их применении для установления качественного и количественного состава анализируемых объектов;

уметь:

– выбирать оптимальные метод и методику определения качественного и количественного состава анализируемых объектов;

– проводить теоретический расчет аналитических параметров;

– проводить интерпретацию данных, полученных с помощью изучаемых методов для определения химического состава веществ;

владеть:

– основными приемами работы в аналитической лаборатории (операциями осаждения, титрования, взвешивания, экстрагирования, пробоподготовки);

– практическими навыками выполнения разделения и/или анализа объектов;

– навыками работы с аналитическими приборами.

Учебная программа определяет объем материала, который подлежит изучению.

Преподавание учебной дисциплины «Аналитическая химия» предусматривает проведение лекций, семинарских, практических и лабораторных занятий, которые должны быть обеспечены техническими средствами обучения, необходимым лабораторным оборудованием и реактивами. Контроль усвоения знаний, навыков и умений осуществляется в

виде устного (лабораторные коллоквиумы) и письменного контроля (рекомендуется выполнение 3-х контрольных работ в семестре).

При изучении учебной дисциплины целесообразно применять разнообразные сочетания элементов проблемного и развивающего обучения, личностно ориентированного подхода, модульной и проектной технологии, технологий ТСО, различные формы моделирования и визуализации химических объектов. При этом широко используются специфические для химии методы обучения: химический эксперимент и решение расчетных химических задач.

Всего на изучение учебной дисциплины «Аналитическая химия» для специальности 1-02 04 01 «Биология и химия» на дневной форме получения образования отводится 238 часов (6,5 з.е.). Из них аудиторных – 116 часов (44 часа – лекции, 44 часа – лабораторные занятия, 12 часов – практические занятия, 16 часов – семинарские занятия). На самостоятельную работу студентов отводится 86 часов.

Текущая аттестация проводится в соответствии с учебным планом в форме экзамена (3 семестр).

Учебным планом специальности отводится 40 часов на выполнение курсовой работы в 7 семестре.

СОДЕРЖАНИЕ УЧЕБНОГО МАТЕРИАЛА

РАЗДЕЛ 1. ТЕОРЕТИЧЕСКИЕ ОСНОВЫ АНАЛИТИЧЕСКОЙ ХИМИИ

Тема 1.1. Основные понятия аналитической химии. Положения теории растворов электролитов и закона действующих масс. Структура аналитической химии, ее место в системе наук, связь с практикой. Понятие об аналитическом сигнале. Аналитические признаки веществ и аналитические реакции. Типы аналитических реакций и реагентов. Использование законов термодинамики и кинетики для описания реальных гомогенных и гетерогенных систем. Термодинамическая и концентрационная константы равновесия. Основные положения теории Дебая-Хюккеля. Активность электролитов, ионов, коэффициент активности. Влияние ионной силы раствора на коэффициенты активности ионов. Виды констант химического равновесия, используемых в химико-аналитических исследованиях.

Тема 1.2. Протолитические равновесия. Современное представление о кислотах и основаниях. Концентрация и активность ионов гидроксония в водной среде. Использование кислотно-основных процессов в анализе. Влияние природы растворителя на кислотно-основные равновесия в растворе. Описание равновесия в системах: раствор сильного электролита, раствор слабого электролита (одно- и многоосновного), раствор гидролизующихся солей. Кислотно-основные буферные системы и механизм их действия. Буферная емкость.

Тема 1.3. Равновесие в системе осадок-раствор. Константа растворимости как частный случай константы равновесия. Концентрационная и термодинамическая константы растворимости. Растворимость как основная аналитическая характеристика. Факторы, влияющие на растворимость осадков. Количественное осаждение, фракционное осаждение. Механизм образования осадков. Соосаждение. Адсорбция на поверхности осадка и закономерности ее протекания. Оклюзия и изоморфизм. Особенности образования коллоидных систем.

Тема 1.4. Окислительно-восстановительные реакции и их использование в химическом анализе. Связь константы равновесия окислительно-восстановительной реакции со стандартными окислительно-восстановительными потенциалами систем. Факторы, влияющие на направление окислительно-восстановительной реакции. Использование окислительно-восстановительных реакций при подготовке пробы к анализу, в качественном и количественном химическом анализе. Основные

неорганические и органические окислители и восстановители. Методы предварительного окисления и восстановления определяемого компонента.

Тема 1.5. Комплексообразование в химическом анализе. Типы комплексных соединений, используемых в химическом анализе. Константы устойчивости комплексов. Типы комплексных соединений, используемых в химическом анализе: хелатные комплексные соединения металлов, amino-, ацидо-, гидроксокомплексы. Инертные и лабильные комплексы. Примеры использования процессов комплексообразования в химическом анализе: осаждение катионов и анионов из растворов, растворение осадков, разделение методом фракционного осаждения, открытие ионов по изменению окраски раствора в результате образования окрашенных комплексов, маскировка ионов, концентрирование веществ.

РАЗДЕЛ 2. ПОДГОТОВКА ПРОБЫ К АНАЛИЗУ. МЕТОДЫ РАЗДЕЛЕНИЯ И КОНЦЕНТРИРОВАНИЯ

Тема 2.1. Общие вопросы пробоподготовки и пробоотбора. Проба и объект анализа. Проба и метод анализа. Отбор проб газообразных, жидких и твердых объектов. Методы разложения проб: «мокрые» и «сухие». Методы разделения и концентрирования: процессы и реакции, лежащие в основе методов. Классификация методов: испарение, озоление, осаждение и соосаждение; экстракция, сорбционные, электрохимические и хроматографические методы. Сочетание разделения и концентрирования с методами определения. Принципы выбора метода.

Тема 2.2. Использование ионообменных и сорбционных методов и метода экстракции в анализе. Суть метода жидкостной экстракции. Закон распределения Нэрнста. Основные типы соединений, используемых в экстракции. Классы экстрагентов. Сорбционные методы: классификация по механизму взаимодействия вещества с сорбентом, способу осуществления процесса. Количественное описание сорбционных процессов.

РАЗДЕЛ 3. ПРЕДСТАВЛЕНИЕ О МЕТОДАХ КАЧЕСТВЕННОГО ОБНАРУЖЕНИЯ И ИДЕНТИФИКАЦИИ

Тема 3.1. Выявление и идентификация неорганических веществ. Аналитические задачи и выбор метода обнаружения и идентификации неорганических соединений. Понятие о дробном и систематическом анализе. Понятие о физических методах обнаружения и идентификации неорганических соединений. Микрорентгенофлуоресцентный анализ. Пирохимический анализ.

Капельный анализ. Понятие о хроматографических методах качественного анализа.

Тема 3.2. Анализ органических объектов. Определение состава, строения и идентификация органических соединений химическими, физико-химическими и физическими методами. Представление о качественном элементном анализе и анализе функциональных групп. Общая схема выделения биологически активных соединений из природных объектов, пробоподготовки и установления их строения. Представление об анализе природных и синтетических высокомолекулярных соединений, полимерных материалов.

РАЗДЕЛ 4. ХИМИЧЕСКИЕ МЕТОДЫ КОЛИЧЕСТВЕННОГО АНАЛИЗА

Тема 4.1. Гравиметрический анализ. Сущность, значение, достоинства и ограничения прямых и косвенных гравиметрических методов. Важнейшие неорганические и органические осадители. Общая схема гравиметрического анализа. Практическое применение метода.

Тема 4.2. Титриметрический анализ.

4.2.1. Основные понятия титриметрического анализа. Классификация методов титриметрического анализа. Требования, предъявляемые к реакциям в титриметрическом анализе. Виды титриметрических определений: прямое, обратное и косвенное титрование. Способы выражения состава растворов в титриметрии. Приготовление растворов-титрантов. Виды кривых титрования. Точка стехиометричности (эквивалентности) и конечная точка титрования. Расчеты в титриметрическом анализе.

4.2.2. Кислотно-основное титрование. Алкалиметрия и ацидиметрия. Приготовление и стандартизация растворов титрантов. Расчет и построение кривых кислотно-основного титрования. Кислотно-основные индикаторы. Теории индикаторов. Выбор индикатора. Погрешности титрования при определении сильных и слабых кислот и оснований, многоосновных кислот и оснований. Кислотно-основное титрование в неводных средах. Практическое применение метода.

4.2.3. Осадительное титрование. Расчет и построение кривых титрования. Способы фиксации конечной точки титрования. Аргентометрия: метод Мора, метод Фольгарда, метод Фаянса. Практическое применение метода.

4.2.4. Окислительно-восстановительное титрование. Расчет и построение кривых титрование. Факторы, влияющие на характер кривых титрования. Способы фиксации конечной точки титрования; окислительно-

восстановительные индикаторы. Перманганатометрия. Дихроматометрия. Система йод - иодид как окислитель или восстановитель. Практическое применение метода.

4.2.5. Комплексометрическое титрование. Неорганические и органические титранты в комплексометрии. Особенности использования аминополикарбоновых кислот в комплексометрии. Способы комплексометрического титрования: прямое, обратное и косвенное. Важнейшие универсальные и специфические металлохромные индикаторы. Селективность титрования и способы ее повышения. Практическое применение комплексометрического титрования. Определение общей жесткости воды.

РАЗДЕЛ 5. ПРЕДСТАВЛЕНИЕ О ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИХ МЕТОДАХ АНАЛИЗА

Тема 5.1. Общая характеристика физико-химических методов анализа. Достоинства, ограничения, области применения оптических, электрохимических, хроматографических методов анализа. Основные приемы определения и расчета концентраций в физико-химических методах. Прямые измерения (метод градуировочного графика, метод молярного свойства, метод добавок); косвенные измерения (метод титрования).

Тема 5.2. Теоретические основы хроматографии. Основные понятия. Классификация хроматографических методов. Способы осуществления хроматографического процесса. Особенности капиллярных колонок. Способы элюирования веществ. Параметры удерживания. Детекторы. Понятие о газовой хроматографии. Качественный и количественный хроматографический анализ. Понятие о жидкостной хроматографии.

Тема 5.3. Оптические методы анализа. Спектр электромагнитного излучения. Энергия фотонов, частота, волновое число, длина волны; связь между ними. Классификация спектроскопических методов по природе частиц, взаимодействующих с излучением (атомные, молекулярные); характеру процесса (абсорбционные, эмиссионные); диапазону электромагнитного излучения. Основные законы испускания и поглощения электромагнитного излучения. Связь аналитического сигнала с концентрацией определяемого компонента.

Тема 5.4. Электрохимические методы анализа. Общая характеристика электрохимических методов. Классификация. Электрохимические ячейки. Индикаторный электрод и электрод сравнения. Измерение потенциала. Ионометрия.

ТРЕБОВАНИЯ К КУРСОВОЙ РАБОТЕ

В системе профессиональной подготовки специалистов важное место занимает научно-исследовательская работа студентов, и в частности, такая форма её организации, как написание и защита курсовой работы.

Курсовая работа представляет собой логически завершенное и оформленное в виде текста произведение научно-исследовательского содержания, направленное на решение определенных проблем и задач в области аналитической химии.

Выполнение курсовой работы направлено на достижение следующих целей:

- ✓ систематизация, углубление и закрепление теоретических и практических знаний по дисциплине «Аналитическая химия»;
- ✓ применение полученных знаний по дисциплине при решении конкретных научно-практических задач, а также навыков самостоятельной работы с научной литературой и обработки результатов теоретических или экспериментальных исследований;
- ✓ овладение методикой современных научных исследований в определенной области знаний;
- ✓ приобретение навыков оформления научной работы.

Учебным планом специальности отводится 40 часов на выполнение курсовой работы. Тема курсовой работы утверждается на кафедре химии, а задание на ее выполнение оформляется руководителем.

Структура курсовой работы должна способствовать раскрытию избранной темы и ее составных элементов. Все части курсовой работы должны быть взаимосвязаны и изложены в строгой логической последовательности. Структурными элементами курсовой работы являются: задание, титульный лист, оглавление, введение, основная часть, заключение, библиографический список, приложения.

Во введении обосновывается выбор темы, актуальность и степень ее разработанности, формулируется цель и задачи исследования, определяется его объект и предмет, указываются методы, с помощью которых будут решаться поставленные задачи. Также во введении дается общая характеристика работы и указывается ее объем: количество глав, точное количество таблиц, схем, рисунков, приложений и использованных источников.

В основной части курсовой работы (главах и разделах) необходимо логично и аргументировано излагать методику и результаты исследования. При написании глав и разделов исследователь обязан делать ссылки на источники, из которых он заимствует материал и затем анализирует его.

Содержание структурных частей работы должно соответствовать цели и задачам исследования. В конце каждой главы следует сформулировать краткие выводы.

Заключение – это логически стройное изложение основных результатов исследования и сделанных на их основе выводов. В нем должны быть подведены итоги исследования по проблеме, оно может содержать 3–5 крупных обобщений, подводящих итоги выполненной работы.

Библиографический список – это перечень литературных источников и других материалов, на которые в курсовой работе приводятся ссылки. Библиографический список оформляется в соответствии с требованием «Инструкции по оформлению диссертации, автореферата и публикаций по теме диссертации».

Приложения включают графические, статистические и иные материалы по результатам исследования, а также дополнительные и вспомогательные материалы. В тексте курсовой работы делаются ссылки на соответствующие приложения. Каждое приложение оформляется на отдельных листах, в правом верхнем углу указывается его порядковый номер: Приложение 1, Приложение 2 и т. п.

Объем курсовой работы должен находиться в пределах 25–40 страниц текста, включая иллюстрации, таблицы и список использованных источников.

УЧЕБНО-МЕТОДИЧЕСКАЯ КАРТА УЧЕБНОЙ ДИСЦИПЛИНЫ «АНАЛИТИЧЕСКАЯ ХИМИЯ»

Номер раздела, темы	Название раздела, темы	Количество аудиторных часов				Самостоятельная работа студентов (внеаудиторная)	Методические пособия, средства обучения (оборудование и др.)	Литература	Форма контроля знаний
		лекции	Практические занятия	Семинарские занятия	Лабораторные занятия				
1	2	3	4	5	6	7	8	9	10
III семестр									
1	ТЕОРЕТИЧЕСКИЕ ОСНОВЫ АНАЛИТИЧЕСКОЙ ХИМИИ	14	2	12		28			
1.1	Основные понятия аналитической химии. Положения теории растворов электролитов и закона действующих масс	4		2		6			
1.1.1	Структура аналитической химии, ее место в системе наук, связь с практикой. Понятие об аналитическом сигнале. Использование законов термодинамики для описания реальных гомогенных и гетерогенных систем. Аналитические признаки веществ и аналитические реакции. Типы аналитических реакций и реагентов.	2				2			
1.1.2	Термодинамическая и концентрационная константы равновесия. Виды констант химического равновесия, используемых в химико-аналитических исследованиях. Основные положения теории Дебая-Хюккеля. Активность электролитов, ионов, коэффициент активности. Влияние ионной силы раствора на коэффициенты активности ионов.	2		2		4			Тестовый контроль
1.2	Протолитические равновесия	2		4		6			
1.2.1	Современные представления о кислотах и основаниях. Протолитическая теория Брендстеда-Лоури. Влияние природы растворителя на кислотно-основные равновесия в растворе.	2				2		1, 2, 3, 4, 7	

1.2.2	Описание равновесия в системах: раствор сильного электролита, раствор слабого электролита (одно- и многоосновного), раствор гидролизующихся солей. Кислотно-основные буферные системы и механизм их действия. Буферная емкость.			4		4			Рейтин- говая к/р № 1
1.3	Равновесие в системе осадок-раствор	4	2	2		8			
1.3.1	Константа растворимости как частный случай константы равновесия. Концентрационная и термодинамическая константы растворимости. Растворимость как основная аналитическая характеристика.	2				4		1, 2, 3, 4, 7	Рейтин- говая к/р № 2
1.3.2	Факторы, влияющие на растворимость осадков. Количественное осаждение, фракционное осаждение. Механизм образования осадков. Соосаждение. Адсорбция, окклюзия и изоморфизм.	2				4			
1.4	Окислительно-восстановительные реакции и их использование в химическом анализе. Окислительно-восстановительные потенциалы систем. Факторы, влияющие на направление окислительно-восстановительной реакции. Использование ОВР при подготовке пробы к анализу, в качественном и количественном химическом анализе. Основные неорганические и органические окислители и восстановители.	2				4		1, 2, 3, 4, 7	
1.5	Комплексообразование в химическом анализе. Типы комплексных соединений, используемых в химическом анализе. Константы устойчивости комплексов. Типы комплексных соединений, используемых в химическом анализе: хелатные комплексные соединения металлов, амино-, ацидо-, гидроксокомплексы. Инертные и лабильные комплексы Примеры использования процессов комплексообразования в химическом анализе: осаждение катионов и анионов из растворов, растворение осадков, разделение методом фракционного осаждения, открытие ионов по изменению окраски раствора в результате образования окрашенных комплексов, маскировка	2				4			

	ионов, концентрирование веществ								
2	ПОДГОТОВКА ПРОБЫ К АНАЛИЗУ. МЕТОДЫ РАЗДЕЛЕНИЯ И КОНЦЕНТРИРОВАНИЯ	4		2	4	6			
2.1	Общие вопросы пробоподготовки и пробоотбора. Проба, объект и метод анализа. Отбор проб газообразных, жидких и твердых объектов. Методы разложения проб: «мокрые» и «сухие». Методы разделения и концентрирования: процессы и реакции, лежащие в основе методов. Классификация методов: испарение, озоление, осаждение и соосаждение; экстракция, сорбционные, электрохимические и хроматографические методы. Сочетание разделения и концентрирования с методами определения.	2			4	3			
2.2	Использование ионообменных и сорбционных методов и метода экстракции в анализе. Суть метода жидкостной экстракции. Закон распределения Нэрнста. Основные типы соединений, используемых в экстракции. Классы экстрагентов. Сорбционные методы: классификация по механизму взаимодействия вещества с сорбентом, способу осуществления процесса. Количественное описание сорбционных процессов.	2		2		3		1, 2, 3, 4, 7 1, 2, 3, 4, 7	
3	ПРЕДСТАВЛЕНИЕ О МЕТОДАХ КАЧЕСТВЕННОГО ОБНАРУЖЕНИЯ И ИДЕНТИФИКАЦИИ	4			4	8			
3.1	Выявление и идентификация неорганических веществ. Понятие о дробном и систематическом анализе. Понятие о физических методах обнаружения и идентификации неорганических соединений. Микрорентгенофлуоресцентный анализ. Пирохимический анализ. Капельный анализ. Понятие о хроматографических методах качественного анализа.	2			4	4	оборудование, необходимое для выполнения лабораторной работы	1, 2, 3, 4, 7	Защита лабораторной работы
3.2	Анализ органических объектов. Определение состава, строения и идентификация органических соединений химическими, физико-химическими и физическими методами. Представление о качественном элементном анализе и анализе функциональных групп	2				4		1, 2, 3, 4, 7	

	Общая схема выделения биологически активных соединений из природных объектов, пробоподготовки и установления их строения.								
4	ХИМИЧЕСКИЕ МЕТОДЫ КОЛИЧЕСТВЕННОГО АНАЛИЗА	14			40	30			
4.1	Гравиметрический анализ. Сущность, значение, достоинства и ограничения прямых и косвенных гравиметрических методов. Важнейшие неорганические и органические осадители. Общая схема гравиметрического анализа. Практическое применение метода. Определение содержания кристаллизационной воды в кристаллогидратах и влажности веществ. Определение содержания алюминия и магния методом осаждения 8-оксихинолином.	4			8	4			Тестовый контроль
4.2	Титриметрический анализ	10	4		32	26			Рейтинговая к/р № 3
4.2.1	Основные понятия титриметрического анализа. Классификация методов титриметрического анализа. Требования, предъявляемые к реакциям в титриметрическом анализе. Виды титриметрических определений: прямое, обратное и косвенное титрование. Способы выражения состава растворов в титриметрии. Приготовление растворов-титрантов. Виды кривых титрования. Точка стехиометричности и конечная точка титрования. Расчеты в титриметрическом анализе.	2			4	6		1, 2, 3, 4, 7	Тестовый контроль
4.2.2	Кислотно-основное титрование. Алкалиметрия и ацидиметрия. Приготовление и стандартизация растворов титрантов. Кислотно-основные индикаторы. Теории индикаторов. Выбор индикатора. Погрешности титрования при определении сильных и слабых кислот и оснований, многоосновных кислот и оснований. Кислотно-основное титрование в неводных средах.	2		2		8		1, 2, 3, 4, 7	Индивидуальное

	<p>Расчет и построение кривых кислотно-основного титрования. Практическое применение метода. Стандартизация рабочих растворов титрантов. Определение кислотности молока. Определение карбонатной жесткости воды. Определение массовой доли карбоната кальция в известняке. Определение ортофосфорной кислоты в растворе.</p>		2			12			задание	Защита лабораторной работы
4.2.3	<p>Осадительное титрование. Расчет и построение кривых титрования. Способы фиксации конечной точки титрования. Аргентометрия: метод Мора, метод Фольгарда, метод Фаянса. Практическое применение метода. Определение хлорид-ионов в природной воде аргентометрическим титрованием</p>	2			4	4		1, 2, 3, 4, 7		
4.2.4	<p>Окислительно-восстановительное титрование. Расчет и построение кривых титрование. Факторы, влияющие на характер кривых титрования. Способы фиксации конечной точки титрования; окислительно-восстановительные индикаторы. Перманганатометрия. Дихроматометрия. Йодометрия. Практическое применение метода. Стандартизация раствора перманганата калия. Определение железа в соли Мора перманганатометрическим и дихроматометрическим титрованием.</p>	2			4	6				Защита лабораторной работы
4.2.5	<p>Комплексометрическое титрование. Неорганические и органические титранты в комплексометрии. Особенности использования аминополикарбонновых кислот в комплексометрии. Способы комплексометрического титрования: прямое, обратное и косвенное. Важнейшие универсальные и специфические металлохромные индикаторы. Селективность титрования и способы ее повышения. Практическое применение комплексометрического титрования. Определение общей жесткости воды.</p>	2			4	6	Оборудование, необходимое для выполнения лабораторной работы	1, 2, 3, 4, 7		Защита лабораторной работы
5	ПРЕДСТАВЛЕНИЕ О ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИХ МЕТОДАХ АНАЛИЗА	8	6	2	4	14				
5.1.	Общая характеристика физико-химических методов анализа. Достоинства, ограничения, области применения оптических, электрохимических, хроматографических методов	2			2			1, 2, 3, 4, 7		

	<p>анализа.</p> <p>Основные приемы определения и расчета концентраций в физико- химических методах. Прямые измерения (метод градуировочного графика, метод молярного свойства, метод добавок); косвенные измерения (метод титрования).</p>			2					
5.2.	<p>Теоретические основы хроматографии. Основные понятия. Классификация хроматографических методов. Способы осуществления хроматографического процесса. Особенности капиллярных колонок. Способы элюирования веществ. Параметры удерживания. Детекторы. Понятие о газовой хроматографии.</p> <p>Качественный и количественный хроматографический анализ. Понятие о жидкостной хроматографии.</p>	2				4	Оборудование, необходимое для выполнения лабор. работы	1, 2, 3, 4, 7	Тестовый контроль
5.3.	<p>Оптические методы анализа. Спектр электромагнитного излучения. Энергия фотонов, частота, волновое число, длина волны; связь между ними. Классификация спектроскопических методов по природе частиц, взаимодействующих с излучением (атомные, молекулярные); характеру процесса (абсорбционные, эмиссионные); диапазону электромагнитного излучения.</p> <p>Основные законы испускания и поглощения электромагнитного излучения. Связь аналитического сигнала с концентрацией определяемого компонента.</p> <p>Определение ионов мели в растворе фотометрическим методом</p>	2				4			Защита лабораторной работы
5.4.	<p>Электрохимические методы анализа.</p> <p>Общая характеристика электрохимических методов. Классификация. Электрохимические ячейки. Индикаторный электрод и электрод сравнения.</p> <p>Измерение потенциала. Ионметрия.</p>	2				4			Тестовый контроль
Всего по дисциплине аудиторных часов		44	16	12	44	86			Экзамен

ИНФОРМАЦИОННО-МЕТОДИЧЕСКАЯ ЧАСТЬ

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

Основная

1. Жебентяев, А.И. Аналитическая химия. Химические методы анализа: учеб. пособие / А.И. Жебентяев, А.К. Жерносек, И.Е. Талуть. – Минск: Новое знание; М.: ИНФРА-М, 2011. – 542 с.
2. Отто, М. Современные методы аналитической химии: 3-е издание / М. Отто. – М.: Техносфера, 2008. – 544 с.
3. Харитонов, Ю.Я. Аналитическая химия (аналитика). В 2 кн. Кн. 1. Общие теоретические основы. Качественный анализ / Ю.Я. Харитонов. – Высшая школа, 2008. – 614 с.
4. Харитонов, Ю.Я. Аналитическая химия (аналитика). В 2 кн. Кн. 2. Количественный анализ. Физико-химические (инструментальные) методы анализа / Ю.Я. Харитонов. – Высшая школа, 2008. – 558 с.
5. Харитонов, Ю.Я. Примеры и задачи по аналитической химии: учеб. пособие / Ю.Я. Харитонов, В.Ю. Григорьева. – Москва : ГЭОТАР-Медиа, 2008. – 299 с.

Дополнительная

1. Васильев, В.П. Аналитическая химия. Сборник вопросов упражнений и задач / В.П. Васильев, Л.А. Кочергина, Т.Д. Орлова. – М.: Дрофа, 2004. – 320 с.
2. Золотов, Ю.А. Основы аналитической химии: учебник для вузов. В 2-х кн. Кн. 1. / Ю.А. Золотов, Е.Н. Дорохова, В.И. Фадеева. – М.: Высшая школа, 2004. – 395 с.
3. Золотов, Ю.А. Основы аналитической химии: учебник для вузов. В 2-х кн. Кн. 2. / Ю.А. Золотов, Е.Н. Дорохова, В.И. Фадеева. – М.: Высшая школа, 2004. – 505 с.
4. Кунце, У. Основы качественного и количественного анализа; пер. с нем. / У. Кунце, Г. Шведт Г. – М.: Мир, 1997. – 424 с.
5. Мечковский, С.А. Аналитическая химия: учеб. пособие для биолог. спец. вузов / С.А. Мечковский. – Мн.: Университетское, 1991. – 334 с.
6. Сабадвари Ф., Робинсон А. История аналитической химии / Пер. с англ. – М.: Мир, 1984. – 304 с.
7. Суханкина, Н.В. Аналитическая химия. Титриметрический анализ: лабораторный практикум / Н.В. Суханкина. – Мн.: БГПУ, 2006. – 48 с.

МЕТОДИЧЕСКИЕ РЕКОМЕНДАЦИИ ПО ОРГАНИЗАЦИИ И ВЫПОЛНЕНИЮ САМОСТОЯТЕЛЬНОЙ РАБОТЫ СТУДЕНТОВ

Целью самостоятельной работы студентов является активизация учебно-познавательной деятельности обучающихся; формирование у обучающихся умений и навыков самостоятельного приобретения, обобщения и применения знаний на практике, а также саморазвитие и самосовершенствование.

Самостоятельная работа выполняется по заданию и при методическом руководстве лица из числа профессорско-преподавательского состава (далее – преподаватель) и контролируется на определенном этапе обучения преподавателем.

Самостоятельная работа, как важная составная часть учебного процесса, обеспечивается мотивацией, доступностью и качеством научно-методического и материально-технического обеспечения образовательного процесса, сопровождается системой контроля и способствует усилению практической направленности обучения.

При выполнении самостоятельной работы должны быть созданы условия, обеспечивающие активную роль студентов в самостоятельном получении знаний и систематическом применении их на практике.

Научно-методическое обеспечение самостоятельной работы по учебной дисциплине включает:

- перечень заданий и контрольных мероприятий самостоятельной работы по учебной дисциплине;
- учебную, справочную, методическую, иную литературу и ее перечень;
- учебно-методические комплексы, в том числе электронные;
- доступ для каждого обучающегося к библиотечным фондам, электронным средствам обучения, электронным информационным ресурсам (локального доступа, удаленного доступа) по учебной дисциплине;
- фонды оценочных средств: типовые задания, контрольные работы, тесты, алгоритмы выполнения заданий, примеры решения задач, тестовые задания для самопроверки и самоконтроля, тематика рефератов, методические разработки по инновационным формам обучения и диагностики компетенций;

Время, отведенное на самостоятельную работу, используется студентами на:

- проработку тем (вопросов), вынесенных на самостоятельное изучение;
- выполнение типовых расчетов;
- решение задач;
- составление алгоритмов, схем;

- выполнение исследовательских и творческих заданий;
- подготовку сообщений, тематических докладов, рефератов, презентаций;
- выполнение практических заданий;
- конспектирование учебной литературы;
- подготовку отчетов;
- составление обзора научной (научно-технической) литературы по заданной теме;
- выполнение патентно-информационного поиска;
- аналитическую обработку текста (аннотирование, реферирование, рецензирование, составление резюме);
- подготовку докладов;
- подготовку презентаций;
- составление тестов;
- составление тематической подборки литературных источников, интернет-источников.

Таким образом, задания для самостоятельной работы по учебной дисциплине рекомендуется делить на три модуля:

- задания, формирующие достаточные знания по изученному учебному материалу на уровне узнавания;
- задания, формирующие компетенции на уровне воспроизведения;
- задания, формирующие компетенции на уровне применения полученных знаний.

Каждый модуль заданий для самостоятельной работы включает в обязательном порядке задачи профессионально-направленного содержания.

Контроль самостоятельной работы может осуществляться в виде:

- рейтинговой контрольной работы;
- теста;
- коллоквиума;
- экспресс-опросов на аудиторных занятиях;
- экзамен.

ПЕРЕЧЕНЬ СРЕДСТВ ДИАГНОСТИКИ КОМПЕТЕНЦИЙ СТУДЕНТА

Для контроля и самоконтроля знаний и умений студентов по учебной дисциплине «Аналитическая химия» используются следующие средства:

- устный опрос при получении студентом допуска к проведению лабораторных работ;
- защита лабораторных работ;

- опрос по выяснению знаний по теме (коллоквиум);
- дифференцированные тесты по отдельным разделам и темам учебной дисциплины;
- рейтинговые контрольные работы.

ПРОТОКОЛ СОГЛАСОВАНИЯ УЧЕБНОЙ ПРОГРАММЫ

Название учебной дисциплины, с которой требуется согласование	Название кафедры	Предложения об изменениях в содержании учебной программы учреждения высшего образования по учебной дисциплине	Решение, принятое кафедрой, разработавшей учебную программу (с указанием даты и номера протокола)
Общая и неорганическая химия	Химии	Согласовано на стадии подготовки учебной программы	Пр. № 5 от 02.12.2014 г.
Органическая химия	Химии	Согласовано на стадии подготовки учебной программы	Пр. № 5 от 02.12.2014 г.

ЛЕКЦИЯ № 1 .

ПРЕДМЕТ АНАЛИТИЧЕСКОЙ ХИМИИ. КЛАССИФИКАЦИЯ МЕТОДОВ АНАЛИЗА. ОСНОВНЫЕ ПОНЯТИЯ

Аналитическая химия – это раздел химической науки, разрабатывающий на основе фундаментальных законов естествознания принципиальные методы и приёмы определения химического состава вещества и его структуры.

Установить химический состав вещества означает ответить на вопрос о том, какие элементы или их соединения и в каких количественных соотношениях содержатся в анализируемом объекте. Это проводится с помощью химического анализа.

Под **химическим анализом** понимают совокупность действий, направленных на получение информации о химическом составе объекта. Явление, которое лежит в основе получения аналитической информации, называется *принципом* анализа (образование и растворение осадков, сорбция, окислительно-восстановительные реакции, кислотно-основное взаимодействие, комплексообразование, поглощение и т.д.). Принцип анализа лежит в основе одного или нескольких *методов* анализа (вне зависимости от анализируемого объекта). Например, принцип образования осадка лежит в основе гравиметрического анализа и осадительного титрования. Интерпретация и изложение данного метода применительно к анализу определенного объекта – *методика* анализа.

В зависимости от цели различают **качественный и количественный анализ**. **Качественный анализ** – это обнаружение или идентификация компонентов анализируемого образца. **Количественный анализ** – это определение количественного состава вещества, т.е. концентраций или масс компонентов. В последнее время выделяют еще **структурный анализ** установление химического и пространственного строения исследуемого соединения. Исследуя новое соединение, прежде всего устанавливают, из каких компонентов оно состоит, а затем находят их количественные соотношения. Поэтому качественный анализ обычно предшествует количественному. Если качественный состав анализируемого материала известен, сразу приступают к количественному, выбирая подходящий метод. Информацию о качественном и количественном составе аналитик получает из аналитического сигнала. Аналитический сигнал – физическая величина, функционально связанная с содержанием определяемого компонента. Сам факт появления аналитического сигнала является качественной характеристикой, а его интенсивность – количественной.

Задачи как качественного, так и количественного анализа решаются с помощью химических, физико-химических (инструментальных) и биологических методов. В основе **химических методов** анализа лежат химические реакции, удовлетворяющие необходимым требованиям. **Физические и физико-химические методы** основаны на измерении с помощью специальных приборов физических свойств определяемых веществ (при протекании химической реакции или нет). Это разнообразные оптические, хроматографические, электрохимические и др. методы. Из-за большой разнообразности этих методов и ввиду их большой значимости, инструментальные методы часто выделяют в отдельный раздел аналитической химии. **Биологические** методы анализа основаны на применении живых организмов в качестве аналитических индикаторов. Выбор метода анализа зависит от химических свойств пробы и определяемого компонента, от его содержания, от целей проведения анализа. Т.о. современная аналитическая химия включает 3 больших раздела: Качественный химический анализ. Количественный химический анализ Инструментальные методы. В настоящее время основными методами являются инструментальные – они обладают высокой избирательностью и низкими границами обнаружения веществ. В то же время классические химические методы не утратили своего значения, т.к. характеризуются лучшей воспроизводимостью результатов и способствуют приобретению аналитических навыков и умений.

В зависимости от вида определяемого компонента различают:

Элементный анализ – это качественный и (чаще всего) количественный химический анализ, в результате которого определяют, какие химические элементы и в каких количественных соотношениях входят в состав анализируемого вещества.

Функциональный анализ – открытие и определение различных функциональных групп, например, аминогруппы $-NH_2$, нитрогруппы $-NO_2$, карбонильной $=C=O$, карбоксильной $-COOH$, гидроксильной $-OH$, нитрильной $-CN$ групп и др.

Молекулярный анализ – открытие молекул и определение молекулярного состава анализируемого вещества, т.е. выяснение того, из каких молекул и в каких количественных соотношениях состоит данный анализируемый объект.

Фазовый анализ – открытие и определение различных фаз (твердых, жидких, газообразных), входящих в данную анализируемую систему

Изотопный анализ – открытие и определение отдельных изотопов.

В зависимости от массы навески анализируемого образца различают: макроанализ ($>0,1$ г), полумикроанализ (0,01-0,1 г), микроанализ ($<0,01$ г), ультрамикроанализ ($<0,0001$ г)

И, наконец, в зависимости от постановки задач все методы можно условно разделить на:

- Методы пробоподготовки
- Методы разделения и концентрирования
- Методы обнаружения и идентификации
- Методы количественного определения
- Гибридные методы

Один и тот же метод может использоваться и для обнаружения и для количественного определения. Есть методы (гибридные), сочетающие разделение и идентификацию – хроматография, экстракционно-фотометрическое определение.

Теоретическую основу АХ составляют фундаментальные законы естествознания, такие, как периодический закон Д.И. Менделеева, закон сохранения массы веществ закон постоянства состава вещества и др. АХ тесно связана с физикой, неорганической, органической, физической химией и др. науками. Использование достижений этих наук обогащает аналитическую химию, расширяет ее возможности, позволяет решать многие задачи.

АХ имеет важное практическое и научное значение.

1. Почти все химические законы были открыты с помощью методов АХ, состав различных минералов, руд, лунного грунта, далеких планет, открытие ряда редких элементов (аргона, германия), оказалось возможным благодаря применению точных методов АХ.

2. Методами АХ осуществляется контроль на производстве за технологическими процессами, в геологии, геохимии, с/х, фармацевтике, нефтехимической промышленности.

3. Во всех странах специальные государственные службы следят за уровнем загрязнения объектов окружающей среды. Термин "экологический мониторинг" прочно вошел в повседневную жизнь. Критериями качества воздуха, почв, вод, атмосферных осадков являются ПДК, которые определяются методами АХ.

Один из ведущих современных аналитиков академик Ю.А. Золотов так охарактеризовал состояние и задачи современной аналитики: «Сегодняшний день АХ характеризуется многими изменениями: расширяется арсенал методов анализа, особенно в сторону физических и биологических; автоматизация и математизация анализа; создание приемов и средств локального, неразрушающего, дистанционного, непрерывного анализа; появление новых возможностей для повышения чувствительности, точности и экспрессности анализа; дальнейшее расширение круга анализируемых объектов».

ЛЕКЦИЯ № 2. ПРОБООТБОР И ПРОБОПОДГОТОВКА

Пробоотбор – это первая стадия любой методики анализа. Значение пробоотбора трудно переоценить. В известной мере это «болезненное» место аналитического цикла, часто определяет общую погрешность определения компонента и делает бессмысленным применение высокоточных методов.

Для проведения анализа берут так называемую *представительную (среднюю)* пробу. Это небольшая часть анализируемого объекта, состав и свойства которой должны быть идентичны во всех отношениях среднему составу и свойствам исследуемого объекта.

Различают *генеральную, лабораторную и анализируемую* пробы. **Генеральная** проба отбирается непосредственно из анализируемого объекта путем объединения необходимого числа точечных проб. Она достаточно большая – обычно 1-50 кг, а для некоторых объектов (например, для руды) составляет 0,5-5 т. Из генеральной пробы путем ее сокращения отбирают **лабораторную** пробу (обычно от 25 г до 1 кг). Одну часть лабораторной пробы используют для предварительных исследований, другую – сохраняют для возможных арбитражных анализов, третью – непосредственно используют для анализа (**анализируемая** проба). Способы отбора и величина анализируемой пробы определяются следующими факторами:

- агрегатное состояние анализируемого объекта (газ, жидкость, твердое вещество);
- неоднородность анализируемого материала;
- требуемая точность оценки содержания компонента по всей массе анализируемого объекта (физиологически активный компонент в лекарстве – большая точность, чем компонент в руде для оценки рентабельности месторождения),
- возможность изменения состава объекта во времени.

Отбор пробы газов. Поскольку газы в основном однородные системы, размер генеральной пробы обычно невелик. Отбор проб воздуха, газов и летучих при обычной температуре веществ производят в контейнеры из стекла, нержавеющей стали или полимерной пленки, вакуумные мерные колбы или бюретки с соответствующей запорной жидкостью. Объем пробы – 1дм^3 – 1м^3 . Если при отборе проб газов необходимо провести концентрирование определяемых веществ, то определенный объем прокачивают при помощи аспиратора через патрон с сорбентом или поглощающим раствором, из которых потом экстрагируют или десорбируют вещество. Абсорбционное улавливание загрязнителей воздуха относят к одному из наиболее часто применяемых

способов пробоотбора при определении загрязнений воздуха. Достоинства метода заключаются в возможности одновременного концентрирования примесей в широком диапазоне их содержаний (кроме аэрозолей и твердых частиц) и высокой селективности пробоотбора, который определяется выбором соответствующего растворителя. Кроме того, при абсорбции упрощается пробоподготовка, поскольку пробу анализируют в виде жидкости независимо от выбранного метода (колориметрия, ИК- или УФ-спектрометрия, электрохимические или хроматографические методы). К недостаткам абсорбции относят невозможность получения представительной пробы при наличии в воздухе аэрозолей и твердых частиц, а также невысокую степень обогащения пробы при анализе микропримесей. Криогенное концентрирование используют в основном в сочетании с газовой хроматографией и лишь при анализе газов и низкокипящих соединений. Способ заключается в вымораживании токсичных примесей при пропускании загрязненного воздуха через ловушку с сорбентами или инертным материалом при температурах существенно более низких, чем температура кипения анализируемых примесей. Основной компонент (воздух) проходит ловушку не задерживаясь, а примеси собираются (концентрируются, конденсируются) в ловушке. После отбора ловушку нагревают, и примеси загрязнителей потоком газа-носителя вытесняются в хроматографическую колонку. Степень обогащения пробы целевыми компонентами может быть при этом очень высокой (100-1000 раз и более). Ценность криогенного пробоотбора заключается также в возможности концентрирования на инертных сорбентах микропримеси высокорекреационноспособных соединений, которые в других условиях взаимодействуют с сорбентами и материалами, что делает обогащение проб невозможным.

Отбор пробы жидкостей. Гомогенные жидкости и гетерогенные жидкости. Гомогенные жидкости отличаются, как и газы, высокой степенью однородности, поэтому способы отбора проб относительно просты. Отбор проводят по объему, используя пипетки, бюретки, мерные колбы. Наиболее часто приходится иметь дело с водой. Условно воды, подлежащие анализу можно разделить на следующие типы: подземные (ключевые и колодезные), поверхностные (речные, озерные, болотные, морские), сточные (бытовые, атмосферные, промышленные). При отборе проб вод разных типов следует соблюдать следующие главные принципы:

- проба воды, взятая для анализа, должна отражать условия и место ее отбора;

- отбор пробы, хранение, транспортировка и работа с ней должны проводиться так, чтобы не произошло изменений в содержании определяемых компонентов или в свойствах воды;

- объем пробы должен быть достаточным и должен соответствовать применяемой методике анализа.

Также различают простую (однократный отбор воды в данном месте в данный момент времени) и смешанную (смесь простых проб, взятых одновременно в различных местах или в одном месте через определенные промежутки времени) пробы, если пробу трудно перемешать. При отборе проб воды рек, морей и океанов учитываются правила ГОСТов. важным остается, наряду с процессом извлечения, процесс концентрирования. По этой причине пробоподготовка – наиболее трудоемкая стадия анализа (занимает в среднем около 61% суммарного времени) и является источником более 45% погрешностей. Основные методы извлечения с одновременным концентрированием - это экстракция с последующим удалением растворителя, сорбция на гидрофобных сорбентах, газовая экстракция, когда ЛОС выдувают из воды инертным газом. В идеале вода должна быть подвергнута анализу в день отбора или не позднее 12 ч после отбора. Принципиально следует избегать какого бы то ни было хранения проб воды. Очень быстро меняются температура и pH. Газы, содержащиеся в воде (O_2 , CO_2 , H_2S , Cl_2) могут улетучиться или, наоборот, появиться. Это отражается на изменении содержания других компонентов: выделение (растворение) осадков и т.д. В пробе могут протекать различные биохимические процессы, вызванные деятельностью микроорганизмов или планктона. Если период между взятием пробы и ее анализом превышает 12 ч, ее консервируют путем добавления специальных консервирующих веществ: HCl , H_2SO_4 , HNO_3 , $NaOH$, KOH , $CHCl_3$, глицерин. Используют глубокое охлаждение, замораживание проб.

Пробы гетерогенных жидкостей отбирают не только по объему, но и по массе. В одних случаях гомогенизируют, в других, наоборот, добиваются полного ее расслоения. Размер генеральной пробы невелик и не превышает несколько литров или килограммов.

Отбор пробы твердых веществ. Условно в твердом образце различают макрокомпоненты (1-100%), сопутствующие компоненты (0,01-1%) и следовые компоненты (<0,01%). Размер генеральной пробы зависит от размера ее частиц и степени неоднородности. Способы ее получения зависят от вида твердого вещества. Различают сыпучие материалы, металлы, шлаки и технологические растворы, металлосодержащее вторичное сырье, ювелирные сплавы и изделия, твердое топливо, почвы, растения, пыли, бытовые и промышленные отходы. Остановимся лишь на отдельных видах. Сыпучие материалы (руды,

концентраты, шихта, ферросплавы, шлаки, кокс), как правило, неоднородные. Степень химической неоднородности (ликвации) по различным элементам неодинакова (табл.), поэтому отбирают точечные пробы. Для определения числа точечных проб (N) используют различные эмпирические формулы. Размер генеральной пробы определяют с помощью уравнений Ричардса–Чеччота.

При подготовке твердых проб к анализу необходимо провести, по крайней мере, 4 операции: измельчение, перемешивание, сокращение, сушку. Измельчение проб проводят дроблением с использованием разнообразных инструментов и механизмов (дробилки, мельницы, ступки). Перемешивание осуществляют перелопачиванием, перекачиванием и др. Сокращение представляет собой по существу отбор лабораторной пробы. С помощью серии делителей отбирают 1/4; 1/8; 1/16 всей пробы. Здесь также используют способы квартования, шахматный способ, механические делители и др. Металлы, шлаки и технологические растворы: сверление, вырубание, распиливание с отбором опилок, плавление точечных проб.

Пробоподготовка – важный этап химического анализа, включает 4 основных стадии: высушивание, разложение (чаще с переводением пробы в раствор), устранение влияния мешающих компонентов, перевод пробы в форму, требующуюся для метода определения.

Вода в пробах. Высушивание образцов. Анализируемый образец содержит, как правило, переменное количество воды. Это может быть химически несвязанная вода, например, адсорбированная на поверхности, сорбированная капиллярами аморфных веществ (цеолит, крахмал, белок), окклюдируемая полостями минералов, руд, горных пород. Количество несвязанной воды может исчисляться от долей до десятков процентов. Химически связанная вода является неотъемлемой частью молекулярной или кристаллической структуры твердого вещества. Это может быть кристаллизационная вода (например, в соединениях $\text{BaCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$; $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$) или конституционная вода, выделяющаяся в результате разложения вещества при нагревании ($\text{Ca}(\text{OH})_2 = \text{CaO} + \text{H}_2\text{O}$; $2\text{KHSO}_4 = \text{K}_2\text{S}_2\text{O}_7 + \text{H}_2\text{O}$). Поэтому необходимо удалить влагу. Чаще всего анализируемый образец высушивают на воздухе или в сушильных шкафах при относительно высокой температуре (105-120 °C). В отдельных случаях пробы высушивают в эксикаторах над влагопоглощающими веществами (хлорид кальция, фосфорный ангидрид, перхлорат магния). Содержание определяемого компонента рассчитывают обычно, исходя из навески высушенного образца. Иногда стоит задача определения воды. Для этого используют прямые (поглощение выделившейся из образца воды подходящим поглотителем, чаще

всего безводным перхлоратом магния) или косвенные – по потере массы пробы в результате высушивания. Весьма точным является титриметрический метод определения воды с использованием реагента Фишера.

Переведение пробы в раствор. Существуют методы, в которых для получения а.с. не требуется разложения или переведения пробы в раствор (нейтронно-активационный, рентгенофлуоресцентный). Для многих других методов стадия разложения и последующего растворения является обязательной. Способов разложения пробы и переведения ее в раствор очень много. Основными приемами являются использование высокоагрессивных агентов и сред, работа при повышенных температурах и давлении, воздействие ультразвука, магнитного, электромагнитного и электрического полей (в том числе ИСР, электронами, УФ излучением, g - квантами, рентгеновскими лучами, искровым или дуговым разрядом, лазерным излучением и др.). Выбор схемы определяется природой объекта исследования, целью анализа, методом.

Способы разложения издавна делят на «сухие» и «мокрые»: к первым относят термическое разложение, сплавление и спекание с различными веществами (соли, оксиды, щелочи и их смеси); ко вторым – растворение в различных растворителях. «Сухой способ разложения» используют тогда, когда «мокрый» способ не дает удовлетворительных результатов. Это связано, во-первых, с высокой температурой обработки образца и отсюда с большими потерями летучих веществ и разрушением материала посуды. Во-вторых, использование в больших количествах разлагающих агентов ведет к загрязнению анализируемого материала.

Термическое разложение в отсутствие (пиролиз), так и в присутствии (сухое озоление) разлагающих агентов наиболее часто используют в анализе минерального сырья и органических соединений. При пиролизе органических веществ их фрагменты появляются, главным образом, в интервале температур 300-700 С. При более высоких температурах образуются CH_4 , CO , CO_2 , H_2O . Неорганические вещества разлагаются при более высоких температурах 1000-1500 С. Скорость нагрева должна быть большой, чтобы уменьшить вероятность реакций продуктов разложения между собой. Процесс проводят в атмосфере инертного газа (азот, гелий) или в вакууме. Образующиеся газообразные продукты пиролиза поглощают твердыми сорбентами или соответствующими химическими реагентами и затем определяют методами газовой хроматографии, УФ- и ИК-спектроскопии, масс-спектрометрии.

При сухом озолении в качестве окислителя используют кислород. Простейший вариант – прокалывание на воздухе в открытых чашках или тиглях при 500-600 С при определении неорганических компонентов в органике, например, примесей металлов в пищевых продуктах. Окисление проводят

также в закрытых стеклянных или кварцевых сосудах как при нормальном, так и при высоком (кислородные бомбы) давлении. Добавляют вещества с различными функциями: катализаторы окисления (Pt, Pd, Ni, V_2O_5), для уменьшения потерь летучих компонентов (H_2SO_4 , карбонаты, оксиды щелочных металлов) и т.д.

Сплавление. Как способ разложения проб сухим способом используется при анализе неорганических веществ. Используют специальные плавни, которые смешивают с пробой и нагревают в течение от нескольких мин до нескольких ч (300-1000 С) до получения прозрачного плава, который после охлаждения растворяют в воде или кислотах. Различают щелочные (карбонаты, гидроксиды, бораты щелочных металлов и их смеси), кислые (пиросульфат калия, гидросульфат калия, B_2O_3), окислительные плавни (Na_2CO_3 , $Na_2B_4O_7$, NaOH с добавками KNO_3 , $NaNO_3$, $KClO_3$, Na_2O_2). При этом образуются оксиды и соли, сульфаты, бораты соответствующих металлов.

Спекание – сложный, до конца не изученный процесс. Предполагается, что спекание основано на высоком химическом сродстве компонентов пробы к введенным реагентам, диффузии и реакции обмена. Проводят спекание обычно со смесью карбонатов щелочных металлов и оксидов магния, кальция или цинка. Рекомендуется использовать спекание при разложении проб силикатов, сульфидов, оксидов металлов. Так, при разложении силикатов спеканием со смесью $CaCO_3$ и NH_4Cl при 1000-1100 С образуются силикаты кальция и хлориды щелочных металлов. Спек обрабатывают горячей водой.

Растворение. В идеальном случае растворитель должен растворять пробу быстро, в достаточно мягких условиях и не мешать на последующих стадиях анализа. Лучший растворитель – вода. Многие неорганические и органические соединения весьма хорошо растворяются в воде. При «мокром» способе разложения часто применяют различные кислоты и их смеси при нагревании. При растворении в кислотах могут быть потери летучих (H_2S , SO_2 , CO_2 , $SnCl_4$ и др.) или труднорастворимых (CaF_2 , SrF_2 , BaF_2) веществ.

Растворы гидроксидов, карбонатов щелочных металлов или аммиака применяются значительно реже для перевода в раствор анионов или оксидов кислотного характера (WO_3 , MoO_3 , GeO_2 , V_2O_5). Это же относится и к органическим растворителям (метанол, этанол, диметилформамид, метилизобутилкетон), которые используются для растворения органических соединений, например, полимеров. Автоклавное растворение при повышенных температурах и давлении позволяет увеличить скорость процесса, уменьшить количество расходуемых реагентов, в ряде случаев избежать потерь летучих продуктов.

Для растворения некоторых металлов (Fe, Mg, Zn) и многих сульфидов образец окисляют концентрированными кислотами (азотной, серной) или смесями кислот



Растворение, сопровождающееся протеканием окислительно-восстановительных реакций, широко используют при определении ионов металлов в пищевых продуктах, лекарственном растительном сырье, тканях и биологических жидкостях человека. Ионы металлов прочно связаны с органическими веществами (белками, аминокислотами) и извлечь их из органической матрицы можно только разрушением. Способ выделения неорганических компонентов из органических веществ в виде устойчивых растворимых соединений называется *минерализацией*. Например, определение азота в органических соединениях по методу Кьельдаля предполагает использование серной кислоты для разрушения образца (кислотно-основное титрование).

После перевода пробы в раствор (или имеем дело с исходной жидкой или газообразной пробой) процессы пробоподготовки сводятся к разделению и концентрированию.

Разделение – это операция (процесс), в результате которой компоненты, составляющие исходную смесь, отделяются один от другого. Причем их концентрации могут не отличаться, либо мало отличаться друг от друга. Другими словами разделяются компоненты с соизмеримыми концентрациями.

Концентрирование – это операция (процесс), в результате которой повышается отношение концентраций или количества компонентов, содержащихся на уровне примесей (микрокомпоненты), к концентрации или количеству основного компонента (макрокомпонент). Здесь речь идет о разделении компонентов, резко различающихся по концентрации. Необходимость разделения и концентрирования может быть обусловлена следующими факторами:

- проба содержит компоненты, мешающие определению;
- концентрация определяемого компонента ниже предела обнаружения метода;
- определяемые компоненты неравномерно распределены в пробе;
- отсутствуют стандартные образцы для градуировки приборов;
- проба высокотоксична, радиоактивна или дорога.

Различают абсолютное и относительное концентрирование. *Абсолютное концентрирование* – это операция, в результате которой микрокомпоненты переходят из большой массы или объема образца в малую. Примером может служить упаривание матрицы при анализе вод, минеральных кислот,

органических растворителей. Большее применение находит *относительное концентрирование*, называемое также *обогащением*, - это операция, в результате которой увеличивается соотношение между микрокомпонентом и матрицей, происходит отделение определяемых микрокомпонентов от основы, от мешающих микрокомпонентов. Относительное концентрирование можно рассматривать как вариант разделения, с тем отличием, что исходные концентрации компонентов здесь резко различаются. Концентрирование может быть осуществлено двумя способами: удалением матрицы или выделением микрокомпонентов. Под **выделением** понимают процесс, в котором нужные компоненты выделяют в самостоятельную фазу. Оба способа с успехом используют на практике.

Большинство методов разделения основано на распределении вещества между двумя фазами: I – водной и II – органической. Например, для вещества А имеет место равновесие



Тогда отношение концентрации вещества А в органической фазе к концентрации вещества в водной фазе называется константой распределения

$$K_D = \frac{[A]_{II}}{[A]_I}$$

Если обе фазы – растворы, насыщенные относительно твердой фазы, и экстрагируемое вещество существует в единственной форме, то при равновесии константа распределения равна

$$K_D = \frac{S_{II}}{S_I}$$

где S_I и S_{II} – растворимости вещества в водной и органической фазах.

Абсолютно полное извлечение, а, следовательно, и разделение теоретически неосуществимы. Эффективность извлечения вещества А из одной фазы в другую можно охарактеризовать двумя факторами: *полнотой извлечения* R_n и *степенью отделения примесей* R_c .

$$R_n = \frac{X}{X_0} \quad R_c = \frac{Y}{Y_0}$$

где X и X_0 – содержание извлекаемого вещества и содержание его в исходном образце; Y и Y_0 – конечное и исходное содержание примеси. Чем меньше R_c и чем больше R_n , тем совершеннее разделение.

Наибольшее значение имеют методы разделения и концентрирования, основанные на распределении вещества между двумя фазами так, что одна из фаз становится концентратом микрокомпонентов.

ЛЕКЦИЯ 3.

КАЧЕСТВЕННЫЙ ХИМИЧЕСКИЙ АНАЛИЗ.

ИДЕНТИФИКАЦИЯ НЕОРГАНИЧЕСКИХ СОЕДИНЕНИЙ

Химические методы качественного анализа основаны на проведении аналитических химических реакций.

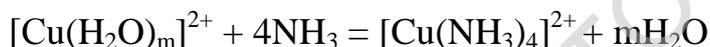
Аналитическая реакция – это химическое превращение анализируемого вещества при действии аналитического реагента с образованием продуктов с заметными аналитическими признаками. **Аналитические признаки** – это свойства анализируемого вещества или продуктов его превращения, которые позволяют судить о наличии в нём тех или иных компонентов.

Чаще всего используют следующие аналитические реакции:

В растворах («мокрым путем»)

1. Образование окрашенных соединений, появление или изменение окраски растворов.

Пример 1. Ион меди Cu^{2+} в водных растворах существует в форме аквакомплексов $[\text{Cu}(\text{H}_2\text{O})_m]^{2+}$ бледно-голубого цвета, при взаимодействии с аммиаком образуется растворимый комплекс $[\text{Cu}(\text{NH}_3)_4]^{2+}$ ярко сине-голубого цвета:

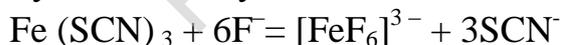


Пример 2. При взаимодействии ионов железа (III) с тиоцианат – ионами раствор из желтого окрашивается в кроваво-красный цвет



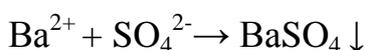
раствор кроваво-красного цвета

при добавлении избытка фторид-ионов тиоцианатные комплексы разрушаются и образуются более устойчивые бесцветные фторидные комплексы железа (III)

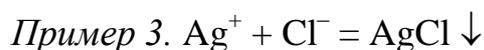


2. Выделение или растворение осадков с определенными аналитическими свойствами (цвет, форма кристаллов, растворимость в определенных растворителях)..

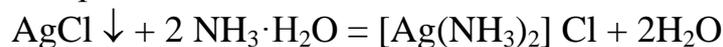
Пример 1. Ион Ba^{2+} можно осадить, прибавляя раствор, содержащий сульфат-ионы SO_4^{2-} , в форме малорастворимого белого осадка BaSO_4 :



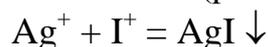
Пример 2. Белый осадок карбоната Ca^{2+} растворяется при действии кислот, при этом выделяется диоксид углерода:



белый творожистый осадок



(растворим в концентрированном растворе аммиака)



желтый осадок

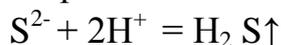
$\text{AgI} \downarrow + 2\text{NH}_4\text{OH} =$ не растворим в концентрированном растворе аммиака

3. Выделение газов

Пример 1. Если к раствору какой-либо соли аммония прибавить щелочь, то выделяется газообразный аммиак. Его можно легко определить по запаху или по посинению влажной красной лакмусовой бумаги:



Пример 2. Сульфиды при действии кислот выделяют газообразный сероводород:



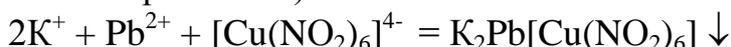
4. Образование кристаллов характерной формы

Пример 1. Ионы Na^+ в капле раствора при взаимодействии с гексагидроксостибат (V) – ионами $[\text{Sb}(\text{OH})_6]^-$ образуют белые кристаллы гексагидроксостибата (V) натрия $\text{Na}[\text{Sb}(\text{OH})_6]$ характерной формы:



Форма кристалла хорошо видна при рассмотрении под микроскопом. Эта реакция используется для открытия катиона Na^+

Пример 2. Примером образования кристаллов характерной формы является реакция образования гексанитрокупрата (II) калия-свинца (черные кубические кристаллы)



Пример 3. В разбавленных растворах ион Ca^{2+} образует с серной кислотой характерные игольчатые кристаллы $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$:



«Сухим» путем

5. Окрашивание пламени газовой горелки

Окрашивание пламени газовой горелки соединениями металлов используется в качественном анализе для открытия катионов металлов, дающих излучение в видимой области спектра. Окрашивание пламени в тот или иной цвет зависит от природы металла.

Окрашивание пламени соединениями некоторых элементов

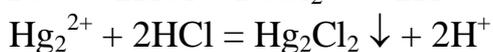
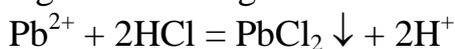
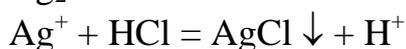
Элемент	Цвет пламени	Элемент	Цвет пламени
Литий	Карминово-красный	Индий	Сине-фиолетовый
Натрий	Желтый	Таллий	Изумрудно-зеленый
Калий	Фиолетовый	Свинец	Бледно-синий
Рубидий	Розово-фиолетовый	Мышьяк	Бледно-синий
Цезий	Розово-фиолетовый	Сурьма	Бледно-синий
Кальций	Кирпично-красный	Селен	Бледно-синий
Стронций	Карминово-красный	Теллур	Изумрудно-зеленый
Барий	Желто-зеленый	Медь	Зеленый, голубой
Бор	Зеленый	Молибден	Желто-зеленый

6. Образование соединений, люминесцирующих в растворах

Иногда проводят аналитические реакции, продукты которых обладают свойствами люминесценции в растворах. Так при взаимодействии катиона Li^+ с уранилацетатом цинка наблюдается зелёное свечение раствора, а с уранилацетатом натрия в уксусно-кислой среде даёт жёлто-зелёную люминесценцию.

В зависимости от *избирательности* (числа веществ, вступающих в данную реакцию или взаимодействующих с данным реагентом) аналитические реакции и реагенты делят на групповые, характерные, специфические и селективные.

Групповыми называют реагенты, взаимодействующие с группой ионов с одинаковым аналитическим эффектом, и позволяющие отделить одну группу ионов от другой. Пример: 2М раствор HCl – групповой реагент для ионов Ag^+ , Hg_2^{2+} и Pb^{2+}



белые осадки

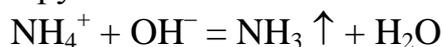
Требования к групповым реагентам:

1. Практически полное осаждение ионов, концентрация их после отделения осадков не должна превышать 10^{-6} моль/дм³.
2. Хорошая растворимость образовавшегося осадка в кислотах или щелочах, что облегчает дальнейшее проведение анализа.
3. Избыток его не должен мешать обнаружению других ионов.
4. Селективность.

Характерные реагенты взаимодействуют с одним (*специфические* реагенты) или небольшим числом ионов (*селективные* реагенты). Примеры:

специфические реакции:

- а) Обнаружение ионов аммония путем реакции со щелочью



специфический запах

- б) обнаружение йода реакцией с крахмалом



Селективные реакции:

- а) обнаружение ионов Ni^{2+} , Fe^{2+} , Co^{2+} , Cu^{2+} с помощью диметилглиоксима;

- б) образование осадков различного цвета при взаимодействии ионов Zn^{2+} , Ca^{2+} , Fe^{3+} , Cu^{2+} с гексацианоферратом (II) калия $\text{K}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6]$

- в) образование белых кристаллических осадков при взаимодействии ионов K^+ и NH_4^+ с гидротартратом натрия $\text{NaHC}_4\text{H}_4\text{O}_6$ или виннокаменной кислотой $\text{H}_2\text{C}_4\text{H}_4\text{O}_6$.

Степень селективности реакции тем больше, чем меньше число ионов дает данный аналитический эффект с реагентом.

КАЧЕСТВЕННЫЙ ХИМИЧЕСКИЙ АНАЛИЗ НЕОРГАНИЧЕСКИХ СОЕДИНЕНИЙ

Для проведения качественного химического анализа неорганических соединений их чаще всего переводят в раствор, и задача анализа сводится к обнаружению образующихся при диссоциации ионов.

Анализ смеси ионов может быть проведен дробным или систематическим методами.

Дробный анализ основан на обнаружении искомого иона в отдельных порциях исследуемого раствора в присутствии всех компонентов пробы с применением характерных (специфических или селективных) реакций в любой последовательности. Метод позволяет быстро обнаружить ограниченное число ионов (1–5), содержащихся в смеси, состав которой приблизительно известен.

Характерных реакций мало. Он требует удаления или маскировки мешающих ионов.

Наиболее широкое распространение получил систематический анализ, который основан на последовательном разделении ионов на группы с помощью групповых реагентов и последующем обнаружении отдельных ионов характерными реакциями.

Качественный химический анализ катионов.

В связи с применением различных групповых реагентов существуют различные аналитические классификации для катионов. Каждая классификация основана на химических свойствах катионов, связана с положением соответствующих элементов периодической системе и их электронным строением.

1. Сульфидная классификация основана на различной растворимости сульфидов, карбонатов и хлоридов в воде и кислотах. Групповые реагенты (H_2S , $(\text{NH}_4)_2\text{S}$, $(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$, HCl) позволяют выделить пять аналитических групп катионов. Теоретические основы сероводородного метода достаточно хорошо разработаны, но метод имеет ряд недостатков: токсичность сероводорода, что требует соответствующего оборудования, продолжительность анализа, некоторая нечеткость разделения катионов (Cd^{2+} , Zn^{2+} , Sn^{2+} , Pb^{2+} и др.)

2. Аммиачно–фосфатная классификация основана на различной растворимости фосфатов и хлоридов катионов в воде, кислотах, щелочах и аммиаке. Катионы в этой классификации разделены на пять аналитических групп.

3. Кислотно–основная классификация основана на различном отношении катионов к кислотам (хлороводородной и серной) и основаниям (гидроксидом натрия или калия и аммония) и различной растворимости сульфатов, хлоридов и гидроксидов в воде, кислотах, щелочах и растворе аммиака. В этой классификации выделены пять аналитических групп катионов:

Таблица. Кислотно-основная классификация катионов

Группа	Катионы	Групповой реагент
I (Растворимая)	K^+ , Na^+ , NH_4^+ , Li^+	Отсутствует
II (Хлоридная)	Ag^+ , Pb^{2+} , Hg_2^{2+}	Раствор HCl
III (Сульфатная)	Ca^{2+} , Sr^{2+} , Ba^{2+}	Раствор H_2SO_4
IV (Амфолитная)	Zn^{2+} , Al^{3+} , Sn^{2+} , Cr^{2+} , Sn^{4+}	Раствор NaOH (KOH) в избытке
V (Гидроксидная)	Mg^{2+} , Mn^{2+} , Fe^{2+} , Fe^{3+} , Sb^{3+} , Bi^{3+}	Раствор NaOH (NH_4OH) в избытке
VI (Аммиакатная)	Cu^{2+} , Cd^{2+} , Ni^{2+} , Co^{2+} , Hg^{2+}	Раствор NH_4OH в избытке

- I. (K^+ , Na^+ , NH_4^+ , Li^+). Хлориды, сульфаты, гидроксиды этих ионов растворимы в воде. Группового реагента нет;
- II. Хлоридная (Ag^+ , Pb^{2+} , Hg_2^{2+}). Хлориды нерастворимы в воде и разбавленных кислотах. Групповой реагент – 2М раствор HCl;
- III. Сульфатная (Ca^{2+} , Sr^{2+} , Ba^{2+}). Сульфаты этих катионов не растворимы в воде, кислотах и щелочах. Групповой реагент – H_2SO_4 ($C_3 = 2$ моль/дм³ или $C_M = 1$ моль/дм³);
- IV. Амфолитная (Zn^{2+} , Al^{3+} , Sn^{2+} , Cr^{2+} , Sn^{4+}). Их гидроксиды не растворимы в воде, растворяют в избытке щелочи. Групповой реагент – избыток 2М раствора NaOH или KOH;
- V. Гидроксидная (Mg^{2+} , Mn^{2+} , Fe^{2+} , Fe^{3+} , Sb^{3+} , Bi^{3+}). Их гидроксиды, не растворимы в воде и в избытке NaOH, KOH и растворе аммиака. Групповой реагент – избыток 2М раствора NaOH (KOH) или концентрированного раствора аммиака;
- VI. Аммиакатная (Cu^{2+} , Cd^{2+} , Ni^{2+} , Co^{2+} , Hg^{2+}). Их гидроксиды, не растворимые в воде, в щелочах, хорошо растворимы в избытке концентрированного раствора аммиака.

Преимущества кислотно–основного метода анализа

1. Прост, быстр, экономичен (не требует дорогостоящих реактивов)
2. Важен в методическом отношении, так как позволяет изучить свойства важнейших соединений – хлоридов, сульфатов, гидроксидов, аммиакатов и др.

Недостатками метода являются:

1. Некоторая неточность разделения ионов. Пример: ионы Pb^{2+} вследствие значительной растворимости $PbCl_2$ могут перейти в другие группы катионов; Cu^{2+} иногда относят к IV аналитической группе, вследствие частичной растворимости $Cu(OH)_2$ в избытке NaOH (KOH);
2. Перевод сульфатов $BaSO_4$, $CaSO_4$, $SrSO_4$ в карбонаты, растворимые в CH_3COOH , представляет собой трудоемкую операцию;
3. Нормальному систематическому ходу анализа мешают некоторые анионы (PO_4^{3-} и др.)

Качественный анализ анионов

Общепринятой классификации анионов не существует. Чаще всего принимают во внимание растворимость солей бария и серебра тех или иных анионов и их окислительно-восстановительные свойства в водных растворах. Наиболее широкое применение получили:

1. *Классификация, основанная на способности анионов образовывать труднорастворимые и газообразные соединения.* При этом все анионы делят на четыре аналитические группы.

Группа	Анионы	Групповой реагент
I	S^{2-} , SO_3^{2-} , $S_2O_3^{2-}$, NO_2^- , CO_3^{2-} , HCO_3^- .	2М HCl или H_2SO_4
II	SO_4^{2-} , PO_4^{3-} , $C_2O_4^{2-}$, BO_3^{3-} , (BO_2^- , $B_4O_7^{2-}$)	Раствор $BaCl_2$ или $CaCl_2$
III	Cl^- , Br^- , I^- , SCN^-	$AgNO_3$ в присутствии 2М HNO_3
IV	NO_3^- , CH_3COO^- , $C_6H_5COO^-$, $C_6H_4OHCOO^-$	Отсутствует

I. Анионы, образующие газообразные продукты при действии разбавленных минеральных кислот (2МHCl или H_2SO_4) – S^{2-} , SO_3^{2-} , $S_2O_3^{2-}$, NO_2^- , CO_3^{2-} , HCO_3^- .

II. Анионы, образующие труднорастворимые соединения при действии растворов хлоридов бария и кальция – SO_4^{2-} , PO_4^{3-} , $C_2O_4^{2-}$, BO_3^{3-} , (BO_2^- , $B_4O_7^{2-}$),

III. Анионы, образующие труднорастворимые соли серебра при действии нитрата серебра в присутствии 2М раствора HNO_3 – Cl^- , Br^- , I^- , SCN^- .

IV. Анионы – NO_3^- , CH_3COO^- , $C_6H_5COO^-$, $C_6H_4OHCOO^-$, не имеющие группового реагента.

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

Окислительно-восстановительные свойства	Анионы	Групповой реагент
I. Окислители	CrO_4^{2-} , MnO_4^- , NO_3^- , AsO_4^{3-} , BrO_3^- , NO_2^-	KI в присутствии H_2SO_4 (инд. крахмал)
II. Восстановители	NO_2^- , S^{2-} , SO_3^{2-} , $S_2O_3^{2-}$, Cl^- , Br^- , I^- , SCN^- , $C_2O_4^{2-}$, AsO_3^{3-} , NO_2^-	I_2 $KMnO_4$ в присутствии H_2SO_4
III. Индифферентные	SO_4^{2-} , PO_4^{3-} , BO_3^{3-} , (BO_2^- , $B_2O_7^{2-}$), CO_3^{2-} , HCO_3^- , CH_3COO^-	Отсутствует

¹ Нитрат-ион NO_3^- в слабо кислой среде практически не реагирует с

иодидом калия KI.

² Нитрит-ион NO_2^- относится к I и II группе.

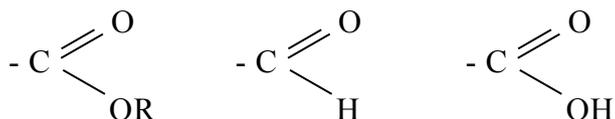
³ Оксалат-ион $\text{C}_2\text{O}_4^{2-}$ заметно обесцвечивает раствор перманганата калия только при нагревании.

⁴ Хлорид-ион Cl^- в обычных условиях медленно реагирует с раствором перманганата калия.

Анализ смесей катионов и анионов имеет свои особенности. Анализ катионов может быть проведен дробным и систематическим методами. Анализ анионов систематическим методом затруднен, но легко выполняется дробным методом. Групповые реагенты применяют в анализе анионов лишь в предварительных испытаниях, устанавливая факт отсутствия или присутствия тех или иных групп анионов. Систематический ход анализа используют при анализе таких смесей анионов, в которых они мешают обнаружению друг друга (S^{2-} , SO_4^{2-} , SO_3^{2-} , $\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$ или Cl^- , Br^- , I^- , SCN^-). Любая аналитическая классификация катионов или анионов ограничена. Не существует такой аналитической классификации, которая включала бы все катионы или все анионы.

Качественный анализ органических соединений имеет свою специфику по сравнению с анализом неорганических веществ. Во-первых, органические вещества имеют более сложное строение, чем неорганические. При анализе органических соединений необходимо определение их физических констант (температуры плавления и кипения, плотности, удельного или молярного коэффициента светопоглощения и т.д.). Различают:

1. органический элементный анализ, предназначенный для обнаружения элементов в органических соединениях (C, N, O, H, P, S, Br и др.). Для проведения элементного анализа вещество разрушают, как правило с помощью ОВР. Образующиеся неорганические вещества анализируют с помощью аналитических реакций.
2. функциональный, предназначенный для обнаружения аналитических функциональных групп (атом или группа атомов, определяющих характер химической активности органического соединения) >C=C< , $-\text{C}\equiv\text{C}-$, $-\text{NH}_2$, $\text{RNH}-$, $-\text{NH}-$,



3. молекулярный анализ, предназначенный для обнаружения отдельных веществ по особым свойствам молекул или сочетанию данных элементного и функционального анализа и физических констант.

ХИМИИ.

подавляющее большинство химических реакций, которые применяются в аналитической химии, протекает в растворе: кислотно-основное взаимодействие, окислительно-восстановительное, осаждение малорастворимых соединений и др. Поэтому рассмотрение теоретических вопросов мы начинаем с рассмотрения реакций в растворах.

В количественном анализе широко используются обратимые реакции, т.е. протекающие одновременно в двух противоположных направлениях



В 1864 - 1867 г норвежские ученые Гульдберг и Вааге установили закон действующих масс (под действующими массами они подразумевали концентрации. Тогда термин концентрация еще не был известен, его ввел позднее Вант-Гофф): скорость химической реакции прямо пропорциональна произведению концентраций реагирующих веществ в степенях, равных соответствующим стехиометрическим коэффициентам.

Так, для реакции (1) скорость прямой реакции $v_1 = k_1 c_A^a c_B^b$, а скорость обратной $v_2 = k_2 c_C^c c_D^d$

При протекании любой реакции при постоянной температуре рано или поздно наступает состояние, когда скорости прямой и обратной реакции становятся равны, а концентрации - равновесными.,

Т.е.

$$k_1 c_A^a c_B^b = k_2 c_C^c c_D^d$$

Т.к. при $t = \text{const.}$, $k_1, k_2 = \text{const} \Rightarrow \frac{k_2}{k_1} = K$

Величина K , характеризующая при постоянной температуре постоянство соотношений равновесных концентраций реагентов, была названа Вант-Гоффом **константой равновесия**. В дальнейшем мы будем использовать равновесные концентрации, выраженные в единицах молярности (моль/л).

Константа химического равновесия равна отношению произведения равновесных концентраций продуктов химической реакции в степенях, равных их стехиометрическим коэффициентам, к соответствующему произведению равновесных концентраций реагирующих веществ.

$$K = \frac{c_D^d \cdot c_C^c}{c_A^a \cdot c_B^b} = \frac{[D]^d [C]^c}{[A]^a [B]^b}$$

Константа химического равновесия не зависит от механизма химической реакции и сохраняет постоянство при постоянной температуре.

Чем выше степень превращения исходных веществ в продукты реакции, тем больше численное значение K .

Знание числового значения K позволяет рассчитать такие важные величины, как степень превращения исходных веществ, равновесный выход продуктов реакции.

Для аналитических реакций важна глубина протекания реакции: чем выше степень превращения исходных веществ в продукты реакции, тем меньше ошибка анализа. Обычное требование, чтобы прореагировало не менее 99,9% исходного вещества, т.е. реакция протекает практически до конца. Это позволяет оценить числовое значение $K = 10^8$. Закон действия масс дает возможность управлять обратимыми аналитическими реакциями, смещая равновесие в желаемую сторону.

Сильные и слабые электролиты

Электролиты – это вещества, способные распадаться на ионы в растворе (упрощенная формулировка, т.к. не охватывает твердые электролиты и расплавы электролитов)

Раствор – это гомогенная смесь двух или нескольких веществ, способная непрерывно изменять свои свойства.

В соответствии с теорией электролитической диссоциации шведского ученого Сванте Августа Аррениуса, который за создание этой теории был удостоен в 1902 г Нобелевской премии, электролиты в растворах распадаются на ионы (диссоциируют) вследствие взаимодействия с молекулами растворителя. Количественно ионизация электролита в растворе характеризуется *степенью диссоциации* (α), равной отношению продиссоциировавших молекул к исходному числу молекул. Степень диссоциации численно выражается либо в долях единицы, либо в процентах. По способности к диссоциации электролиты разделяют на сильные и слабые.

Сильные (неассоциированные) электролиты в не слишком концентрированных растворах распадаются на ионы практически полностью. Это – большинство солей, сильные кислоты, сильные основания. Для сильных электролитов их степень диссоциации $\alpha = 1$ (100%).

В концентрированных растворах сильные электролиты частично ассоциированы.

Слабые (ассоциированные) электролиты диссоциированы лишь частично. Это – слабые кислоты и основания, комплексные соединения (их

внутренняя сфера), некоторые соли ртути(II), например, хлорид и цианид ртути.

Состояние сильных электролитов в растворе.

Общая концентрация ионов в растворе определяется молярной концентрацией растворенного электролита с учетом его степени диссоциации и числа ионов, на которые диссоциирует молекула электролита в растворе. Термин "*концентрация*" ввел голландский физико-химик Якоб Вант-Гофф – один из основателей теории растворов и первый Нобелевский лауреат по химии (1901).

Частицы в растворах взаимодействуют друг с другом. Если эти взаимодействия отсутствуют, растворы считаются идеальными. Строго говоря, идеальных растворов не существует, и они представляют собой теоретическую абстракцию. Однако, если концентрация раствора электролита стремится к нулю, расстояния между частицами увеличиваются, а энергия их взаимодействия – уменьшается. Поэтому свойства бесконечно разбавленных растворов приближаются по свойствам к идеальным. Термодинамические уравнения (в частности константа равновесия является термодинамической характеристикой реакции) для идеальных растворов, в которых фигурируют концентрации, непригодны для описания свойств реальных растворов, так как каждый реальный раствор к тому же имеет свою собственную специфику. Чтобы использовать для реальных систем общие термодинамические уравнения, американский физико-химик Льюис предложил в 1907 г метод активностей, согласно которому в эти уравнения вместо концентраций вводят некие числа так, чтобы результаты, полученные после решения этих уравнений, совпадали с экспериментальными данными. Такие числа называют "активностью". Итак, *активность ионов в растворе* – это величина, подстановка которой вместо общей концентрации в термодинамические уравнения для идеальных растворов, дает соответствующие опыту значения рассчитываемых величин для реальных растворов.

Активность a связана с общей концентрацией c формальным соотношением:

$$a = cf$$

где f - коэффициент активности.

При $c \rightarrow 0$ величина $a = c$, так что $f = 1$, т.е. для предельно разбавленных растворов активность по числовой величине совпадает с концентрацией, а коэффициент активности равен 1. Чем больше коэффициент активности отличается от 1, тем сильнее свойства реального раствора отличаются от идеального. Константа равновесия, выраженная через активностью называется истинной термодинамической константой равновесия.

Ионная сила раствора

В растворах сильных электролитов все ионы взаимодействуют между собой. Согласно теории Дебая-Хюккеля ион в растворе рассматривается как заряженная частица, окруженная ионной атмосферой преимущественно из противоположно заряженных ионов, а взаимодействие иона с ионной атмосферой носит электростатический характер. Коэффициенты активности зависят от заряда иона и ионной силы раствора, которая равна полусумме произведений концентрации каждого иона на квадрат его зарядового числа:

$$I = \frac{1}{2} \sum_i c_i \cdot z_i^2$$

где I – ионная сила раствора, C_i – молярная концентрация всех ионов, Z_i – зарядовое число ионов

Связь коэффициента активности с ионной силой описывается следующими уравнениями:

$$1. -\lg f_i = 0,5 z_i^2 \sqrt{I} \text{ при } I \leq 0,01$$

$$2. -\lg f_i = 0,5 z_i^2 \frac{\sqrt{I}}{\sqrt{I} + 1} \text{ при } 0,01 \leq I \leq 0,1$$

$$\text{Уравнение Девиса } -\lg f_i = 0,5 z_i^2 \frac{\sqrt{I}}{\sqrt{I} + 1} - 0,2I$$

где f_i – коэффициент активности i -го иона; z_i – заряд этого иона; I – ионная сила раствора.

Если ионная сила раствора постоянна, то для всех ионов, имеющих одинаковый по абсолютной величине заряд, коэффициент активности один и тот же. В этом заключается правило ионной силы Льюиса и Рендалла.

В разбавленных растворах слабых электролитов коэффициенты активности близки к 1 и их свойства определяются действительными концентрациями. Т.о., сильные электролиты в растворах полностью ионизированы, в связи с этим они не подчиняются закону действия масс и не имеют констант ионизации. Между ионами действуют силы электростатического притяжения и отталкивания, мерой которых служит ионная сила раствора. Тормозящее влияние ионной атмосферы приводит к уменьшению подвижности ионов и, следовательно к уменьшению электропроводности. Поэтому степень диссоциации сильных электролитов с увеличением концентрации уменьшается. Поэтому свойства ионов в растворах сильных электролитов проявляются так, как если бы их было меньше, а вместо концентраций пользуются активностями (эффективной или кажущейся концентрацией).

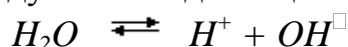
ЛЕКЦИЯ 5. ТЕОРИИ КИСЛОТ И ОСНОВАНИЙ

Природа кислот и оснований всегда интересовала исследователей, а в последнее время интерес к ним особенно возрос в связи с тем, что бурное развитие химии дало обилие нового экспериментального материала, который настоятельно требует широких теоретических обобщений, охватывающих все многообразие кислотно-основных взаимодействий.

История развития учения о кислотах и основаниях — одна из интересных и важных глав химии. Вместе с тем, как указывает историк химии Г. Копп, «...в немногих разделах химии отмечается смена столь противоположных и противоречащих друг другу взглядов, как в учении о кислотах, щелочах и солях. Каждый шаг вперед, который делали для теоретического познания этих веществ, достигался путем тяжелой борьбы с сохранившимися предрассудками. Как только полагали, что пришли к удовлетворительному решению главных теоретических проблем, тотчас же сталкивались с возникающими противоречиями».

Теория Аррениуса

Представления о кислотах и основаниях существуют более трех столетий, но до сих пор нет единого определения этих понятий. Первым приближением к современным взглядам на кислоты и основания была теория шведского физико-химика Аррениуса, выдвинутая им в 1887 году, вытекающая из его теории электролитической диссоциации. За создание теории электролитической диссоциации Аррениус в 1903 году был удостоен Нобелевской премии по химии. Исследуя электропроводимость водных растворов, он обратил внимание на тот факт, что их проводимость при разбавлении увеличивается. Исходя из этого, он высказал предположение, что в таких растворах вещества распадаются на заряженные частицы — ионы, которые могут передвигаться к электродам — отрицательно заряженному катоду и положительно заряженному аноду. Данный процесс распада был назван электролитической диссоциацией. Такое название также предполагает, что диссоциация происходит под действием электрического тока. Теория Аррениуса, с одной стороны, объясняла, почему растворы электролитов проводят ток, с другой стороны — объясняла увеличение числа частиц в растворе. Аррениус из всех ионов выделил ионы H^+ и OH^- как продукты автодиссоциации воды:



Затем он высказал утверждение, что все кислоты образуют в растворе катионы водорода (H^+), а все основания - гидроксид-ионы (OH^-):

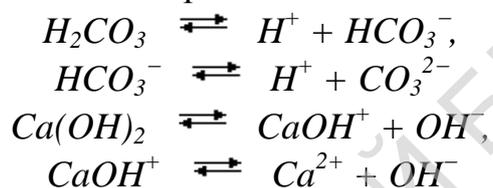


Основания: $NaOH \rightleftharpoons Na^+ + OH^-$ и $NH_3 \cdot H_2O \rightleftharpoons NH_4^+ + OH^-$

Кислоты и основания, для которых степень распада на ионы (степень электролитической диссоциации) имеет значение, близкое к единице, были названы Аррениусом сильными (HNO_3 , $NaOH$), а все остальные - слабыми (HNO_2 , $NH_3 \cdot H_2O$).

Слабые кислоты можно было сравнить по силе, используя закон действующих масс - по значениям констант кислотной диссоциации $K_{ДК}$, а слабые основания - по значениям констант основной диссоциации $K_{ДО}$. Чем выше значение $K_{Д}$, тем более сильным считался слабый электролит-кислота или слабый электролит-основание.

Для многоосновных кислот (например, H_2CO_3 или H_3PO_4) и многокислотных оснований типа $Ca(OH)_2$ и $La(OH)_3$ идет ступенчатая диссоциация - последовательный отрыв каждого катиона H^+ или аниона OH^- :



Сильные кислоты и основания из-за практического отсутствия состояния равновесия по закону действующих масс никак не характеризовались количественно, их сила просто считалась наибольшей.

Многие ученые – современники Аррениуса, вначале не приняли его теорию. У многих из них то время еще не было четкого понимания, чем ионы отличаются от нейтральных атомов. Им казалось невероятным, как, например, хлорид натрия в воде может существовать в виде отдельных ионов натрия и хлора: как известно, натрий бурно реагирует с водой, а раствор хлора имеет желто-зеленый цвет и ядовит. В результате диссертация Аррениуса получила ряд отрицательных отзывов. К числу самых непримиримых противников Аррениуса принадлежал и Д.И.Менделеев, создавший «химическую» теорию растворов, в отличие от «физической» теории Аррениуса. Менделеев считал, что в растворах происходят по сути химические взаимодействия между растворенным веществом и растворителем, тогда как теория Аррениуса представляла водные растворы как механическую смесь ионов и воды. В 1889 году Менделеев опубликовал *Заметку о диссоциации растворенных веществ*, в которой ставился под сомнение сам факт распада на ионы в растворах электролитов. «Сохраняя все то, что приобретено в отношении к пониманию растворов, – писал Менделеев, – мне кажется, можно оставить в стороне гипотезу об особом виде диссоциации – на ионы, совершающейся с электролитами при образовании слабых растворов».

Вскоре выяснилась качественная и количественная ограниченность взглядов Аррениуса на кислоты и основания, которая заключалась в следующем.

Во-первых, по идее Аррениуса, из обратимости реакций диссоциации как бы следовало, что чем больше вводить вещества в раствор, тем сильнее равновесие диссоциации сдвинется вправо (в соответствии с принципом Ле-Шателье), и тем в большей степени будет протекать данная реакция. Но экспериментальные данные показали обратное: *в разбавленном растворе степень диссоциации слабой кислоты или основания становилась больше, чем в концентрированном.*

Отсюда можно было бы сделать ложный вывод, будто хорошо растворимые кислоты и основания - более сильные электролиты, чем плохо растворимые.

Эксперименты показали, что растворимость и степень диссоциации никак между собой не связаны: и хорошо, и плохо растворимый электролит может оказаться и сильным, и слабым.

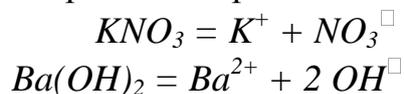
Указанные экспериментальные факты были объяснены в 1888 году Оствальдом, который сформулировал закон разбавления, устанавливающий математическую зависимость между степенью диссоциации α и аналитической (по приготовлению) концентрацией вещества в растворе C , а именно:

$$K_D = \alpha^2 C / (1 - \alpha) = \text{Const} = f(T)$$

Во-вторых, по идее Аррениуса, вода является лишь растворителем (средой) и химически не участвует в реакциях диссоциации кислот и оснований (см. приведенные выше уравнения диссоциации).

Однако известно, что это не всегда так.

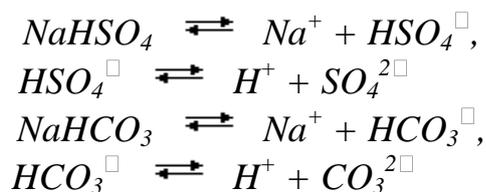
Теория химической связи делит все вещества на ионные и ковалентные. Соли и щелочные гидроксиды, будучи в твердом состоянии ионными кристаллами, при растворении в воде естественно распадаются (диссоциируют) на те же ионы, из которых построена их кристаллическая решетка:



Все соли и щелочные гидроксиды - сильные электролиты.

Кислоты по Аррениусу - это вещества, состоящие из полярных ковалентных молекул. После растворения их в воде протекает не простой распад на ионы, а химическая реакция между молекулами кислоты и воды. Участие воды в реакциях такого рода подтверждено экспериментально, однако отобразить это взаимодействие в рамках теории Аррениуса невозможно.

В-третьих, по идее Аррениуса, кислые соли должны диссоциировать в воде так же ступенчато, как многоосновные кислоты:



При этом они должны создавать в растворе кислотную среду, обусловленную избытком ионов H^+ .

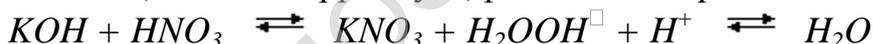
Однако экспериментальные данные показывают, что, например, в растворе NaHSO_4 среда кислотная, а в растворе NaHCO_3 - наоборот, щелочная, хотя избыточное содержание гидроксид-ионов OH^- в рамках теории Аррениуса объяснить невозможно.

В-четвертых, в рамки определений Аррениуса не укладывались реакции гидролиза солей, образованных слабыми кислотами или слабыми основаниями, например:

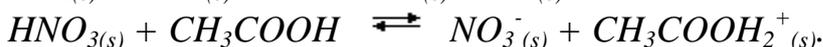
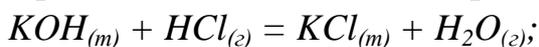


Несмотря на то, что подобные соли создают в растворе кислотную или щелочную среду, кислотами или основаниями по Аррениусу они не являются. Поскольку вода входит в уравнения гидролиза уже как полноценный реагент, такие реакции, согласно представлениям Аррениуса, считались особым видом обменных реакций в водном растворе, а состояние равновесия характеризовали константами гидролиза, вычисляемыми по сложным правилам, различным для солей разных типов.

В-пятых, по идее Аррениуса, реакции нейтрализации типа:



проходят только в водном растворе. Однако известно множество реакций, весьма схожих с реакциями нейтрализации, но протекающих либо в неводных растворителях, либо вообще не в растворе. Например:



С точки зрения теории электролитической диссоциации эти реакции не могут получить объяснения, отражающего их сходство с реакциями нейтрализации в водном растворе.

Таковы основные недостатки определений Аррениуса для кислот и оснований.

Теория Бренстеда – Лоури

В 1923 г. независимо друг от друга Бренстед и Лоури предложили новую, так называемую *протолитическую теорию кислот и оснований*, которую чаще называют просто теорией Бренстеда.

Создатели этой теории считают, что электролитическая диссоциация кислот и оснований не является физическим процессом отщепления ионов H^+ и OH^- , как это вытекало; из теории Аррениуса, а есть результат химического взаимодействия растворенного вещества с растворителем. Например:



Явление распада вещества на **ионы** в результате химического взаимодействия с **растворителем** может быть проиллюстрировано растворением различных аминов в органических кислотах. Как известно, ни амины, ни органические кислоты в чистом виде практически не диссоциированы. Если же смешать амины с органической кислотой то (как впервые показал Д. П. Коновалов) полученный раствор хорошо проводит электрический ток, так как в процессе реакции:



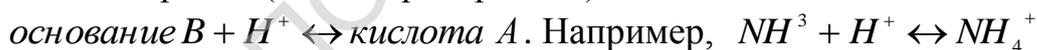
ионы

Учитывая все эти факты, Бренстед называет *кислотами* вещества, которые способны отдавать протон (доноры протона):



Например, $HClO_4 \leftrightarrow ClO_4^- + H^+$

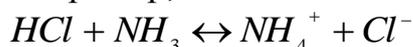
Основаниями, по Бренстеду, являются вещества, которые способны присоединять протон (акцепторы протона):



Реакцию кислотно-основного взаимодействия Бренстед представляет следующей схемой:



Например,



В этом равновесии участвуют две пары кислот и оснований, именуемых Бренстедом *корреспондирующими*, т.е. *сопряженными*, или *соответствующими*. Так, в указанной реакции Cl^- -ион является сопряженным основанием кислоты HCl ; NH_4^+ -ион – сопряженной кислотой основания NH_3 . Таким образом, вещество может проявлять кислотность лишь при взаимодействии с основанием и, наоборот, основные свойства оно может обнаруживать только в присутствии кислоты.

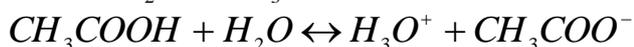
Бренстед проводит аналогию между кислотно-основными и окислительно-восстановительными реакциями. При окислительно-

восстановительных реакциях от восстановителя к окислителю переходит электрон, а при кислотно-основных реакциях кислота отдает основанию протон. Подобно тому, как кислота, отдав протон, превращается в основание, восстановитель, потеряв электрон, становится окислителем:

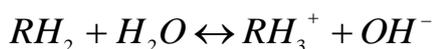


Как для протекания восстановительной реакции необходимо присутствие окислителя, принимающего электрон, так и для проявления кислотности вещества необходимо присутствие основания, способного принять протон.

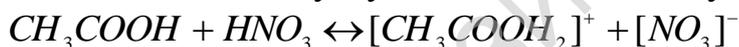
Таким образом, одно и то же вещество в зависимости от условий реакции может быть и кислотой, и основанием. Например, в приводимых ниже реакциях вода ведет себя как слабое основание, так как она является акцептором протона:



Но вода может проявлять и кислотные свойства, т. е. быть донором протона:



Уксусная или азотная кислоты ведут себя как кислоты по отношению к более слабым кислотам. Например, при взаимодействии уксусной кислоты с безводной азотной уксусная кислота действует как основание. -



В свою очередь даже такая кислота как азотная по отношению к более **сильной**, например, хлорной кислоте (в водном растворе) **веден** себя как **основание**:

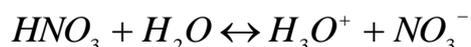


Наглядным примером зависимости **свойства** вещества от партнера (растворителя) служит **мочевина**, которая в жидком аммиаке ведет себя как кислота, в уксусной кислоте — как основание, а в воде — нейтральна.

Вещества, способные легко присоединять к себе протоны, называются *протофильными* и являются основаниями. Если такие вещества служат растворителями, **то** называются *протофильными растворителями* (жидкий аммиак, амины). Чем сильнее выражена протофильность растворителя, тем большее число веществ, растворенных в нем, ведут себя как кислоты, тем отчетливее проявляется различие в их силе и тем меньшее число оснований способно существовать в этом растворителе.

Вещества, способные отдавать протоны, называются *протогенными* и являются кислотами (серная, азотная, уксусная кислоты). Если они являются растворителями, то называются *протогенными растворителями*. Чем легче молекулы растворителя отдают протоны, тем большее число веществ сможет проявить в этом растворителе основные свойства.

Вода является типичным *амфотерным растворителем*. Она примерно с одинаковой легкостью может присоединять и отдавать протон:



По Бренстеду, существуют и так называемые *апротонные растворители*. Это вещества, которые или совсем не проявляют кислотные и основные свойства, или проявляют их очень слабо. Они не способны отдавать или принимать протоны. К таким растворителям Бренстед относит бензол и большинство углеводов.

Таким образом, теория кислот и оснований Бренстеда значительно расширила круг веществ, которые можно рассматривать как кислоты или основания не только в воде, но и в неводных средах. Протолитическая теория хорошо объясняет реакции кислотно-основного взаимодействия как в водных, так и в неводных системах, а также взаимодействие между кислотами различной силы, чего невозможно было объяснить, опираясь на теорию Аррениуса.

Однако дальнейшее развитие химической науки показало, что и эта теория является несовершенной, так как в ней не нашлось места апротонным кислотам. Между тем, на практике часто встречаются реакции, которые носят кислотно-основной характер, тогда как ни одно из участвующих в реакции веществ не является донором протона.

Теория Льюиса

Иной подход в трактовке свойств кислот и оснований предложил Г. Льюис в 1923 году. Считая, что наличие протона не является основным признаком кислотности, он обосновал электронный механизм кислотно-основных реакций. По определению Г. Льюиса, кислота — это любое химическое соединение, которое в ходе химической реакции способно присоединиться к паре электронов другой молекулы и образовать за счет этой пары новую ковалентную химическую связь. Такие вещества с тех пор стали называть кислотами Льюиса. В составе этих веществ есть атомы с незаполненными (вакантными) орбиталями и потому они могут быть акцепторами пары электронов (от латинского *acceptor* – принимающий). А молекулы или ионы,

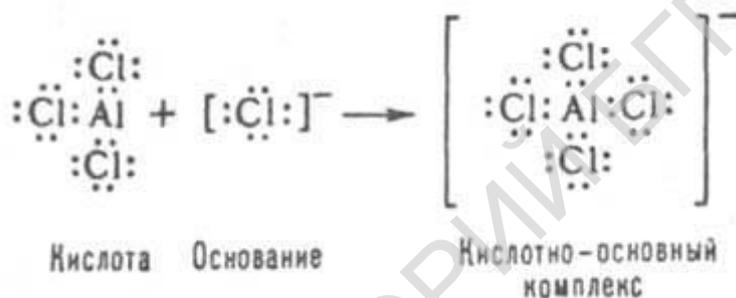
предоставляющие кислотам Льюиса электронные пары – это основания Льюиса, они являются донорами электронов (от лат. *donare* – дарить, жертвовать). Любое равновесие, описываемое электронодонорным механизмом, рассматривается как кислотно-основное.

Отличительным признаком кислотно-основной теории Льюиса является то, что кислота и основание взаимодействуют друг с другом с образованием донорно-акцепторной (координационной) связи:



где А - к-та, В - основание, А: В - кислотно-основный комплекс (продукт нейтрализации).

В результате приобретенной пары электронов атомом, ответственным за кислотные свойства рассматриваемого соединения, часто возникает завершенная электронная конфигурация, например:



В соответствии с теорией кислот и оснований Льюиса, к кислотам относятся ионы металлов (например, Ag^+ , Fe^{3+}), оксиды некоторых неметаллов (например, SO_3), ряд солей (например, $AlCl_3$), сами ионы водорода – протоны (как частицы, легко присоединяющие пару электронов), а также такие вещества как BF_3 , SiO_2 , Al_2O_3 . Все такие вещества (кроме ионов водорода) сейчас называют кислотами Льюиса. А основания, по Льюису, – это ионы или молекулы, которые обладают одной или несколькими неподеленными парами электронов. К ним принадлежат, например, ион аммония, органические амины, оксиды щелочных и щелочноземельных металлов, а также атомы и молекулы, несущие отрицательные заряды, т.е. анионы, в том числе и гидроксильные ионы OH^- (последние также сейчас не относят к основаниям Льюиса). Протонные кислоты рассматриваются в теории Льюиса как продукты нейтрализации протона основаниями (например, соляная кислота - продукт нейтрализации H^+ основанием Cl^-).

При взаимодействии кислот Льюиса с основаниями Льюиса (реакция нейтрализации) образуется так называемая донорно-акцепторная связь. Она по сути ничем не отличается (кроме своего происхождения) от обычной ковалентной связи. Типичными по Льюису являются, например, реакция между аммиаком (донор пары электронов) и ионом водорода с образованием иона аммония; реакция бромида железа с ионом брома с образованием аниона $FeBr_4^-$

; реакция между аммиаком и трифторидом бора с образованием молекулы с донорно-акцепторной (координационной) связью $H_3N:BF_3$. Донорно-акцепторную связь часто изображают стрелкой, направленной от донора к акцептору: $H_3N \rightarrow BF_3$. Донорно-акцепторными, по Льюису, являются и связи в многочисленных комплексных соединениях металлов. В них пары электронов связывают атом металла с неорганическими или органическими донорами электронов – лигандами. Таким образом, Льюис впервые использовал электронные представления для объяснения связи в комплексных (координационных) соединениях, например, в ионах $[Ag(NH_3)_2]^+$.

Растворение кислот Льюиса в ионизирующих растворителях приводит к росту концентрации катионов растворителя ($SO_3 + H_2O \rightarrow H_3O^+ + HSO_4^-$). Основания же увеличивают концентрацию анионов растворителя ($(CH_3)_3N + H_2O \rightarrow OH^- + (CH_3)_3NH^+$).

Теория Льюиса имеет ряд слабых сторон. Так, протонные кислоты типа H_2SO_4 , HCl , $HClO_4$, согласно данной теории, должны обладать способностью присоединять электронные пары, образуя ковалентные связи. Строение же молекул этих веществ указывает на отсутствие такой способности. В связи с этим был предложен довольно сложный механизм взаимодействия кислоты с основанием, где предполагалось образование промежуточных соединений (за счет водородных связей) и последующее их разрушение с образованием конечных продуктов реакции. Это только усложнило объяснение наиболее широко известных процессов.

Ограниченность теории Льюиса проявилась и в трактовке силы кислот. Кислоты и основания Льюиса невозможно расположить в универсальный ряд по силе, так как их последовательность зависит от вещества, взятого за стандарт для сравнения. Согласно Льюису сила кислоты или основания зависит от особенностей химической реакции, в которой эти вещества участвуют. Например, при образовании фторидных комплексов ионы меди выступают как кислота более слабая, чем ионы бериллия. Это следует из факта, что устойчивость фторидного комплекса меди меньше устойчивости фторидного комплекса бериллия. Однако с аминами медь дает более устойчивые комплексы, чем бериллий. В последнем случае повышенная кислотность должна приписываться ионам меди. При таком подходе невозможно количественное определение силы кислот или оснований.

Отсутствует также согласованность в каталитическом действии кислот Льюиса и протонных кислот. Было установлено, что многие реакции, которые катализируются кислотами Льюиса, не катализируются протонными кислотами.

ЛЕКЦИЯ 6.
РАВНОВЕСИЯ В РАСТВОРАХ КИСЛОТ И ОСНОВАНИЙ.
АВТОПРОТОЛИЗ ВОДЫ.
ИОННОЕ ПРОИЗВЕДЕНИЕ ВОДЫ PH РАСТВОРОВ.

Классификация растворителей

Все растворители можно разделить на

Апротонные (не способны к присоединению или отдаче протона, в них кислоты и основания не способны к диссоциации). Это C_6H_6 , $C_6H_5CH_3$, CCl_4	Протолитические (способны к присоединению или отдаче H^+)		
	↓	↓	↓
	Амфипротонные (амфотерные), способны присоединять и отдавать H^+ (H_2O , C_2H_5OH , CH_3OH , C_6H_5OH , NH_3). В них диссоциируют основания и кислоты	Протофильные (способны присоединять H^+) (основные), диссоциация кислот в них усиливается (пиридин, гидразин)	Протогенные способны отщеплять H^+ (кислотные), в них усиливается диссоциация оснований ($HCOOH$, CH_3COOH и др.

По протоно-донорным и протоно-акцепторным свойствам растворители можно расположить в ряд:

протогенные	амфипротонные	протофильные
H_2SO_4 ,	CCl_3 , H_2O , C_2H_5OH , NH_3	NH_3 , C_5H_5N
CH_3COOH ,		

“справа” “налево” протоно-донорные свойства усиливаются
 “слева” “направо” протоно-акцепторные свойства уменьшаются

Для аналитической практики важна классификация растворителей по их способности дифференцировать и нивелировать силу кислот и оснований.

Нивелирующие растворители – это растворители, которые сглаживают различия в силе кислот или оснований. Нивелирующими растворителями для них являются CH , NH_3 , гидразин. Причем, чем больше протоно-акцепторные свойства растворителя, тем больше нивелируется в нем.

Для оснований нивелирующими растворителями являются кислоты $CH_3COOH_{бзв}$, $HCOOH_{бзв}$. Чем сильнее протоно-донорные свойства растворителя, тем больше оснований в нем нивелируются.

Дифференцирующие растворители – это растворители, в которых наблюдается резкое отличие в силе кислот или в силе оснований.

Для кислот дифференцирующими являются протоногенные или амфолитные растворители (CH_3COOH).

Кислотно-основные свойства протолитов можно охарактеризовать константами равновесия.

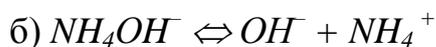
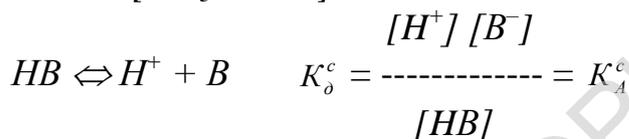
Поскольку сильные электролиты в растворах полностью распадаются на ионы, а активность ионов меняется в зависимости от концентрации электролита, то K_p не имеет постоянного значения (значение ее велики), и ее не используют для описания этих растворов.

Особенностью слабых электролитов является то, что процесс диссоциации обратим и, следовательно, к нему можно приложить ЗДМ.



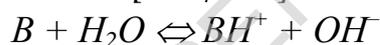
к-та

$$K_p = \frac{[\text{H}^+][\text{CH}_3\text{COOH}]}{[\text{CH}_3\text{COOH}]} = K_d \text{ или } K_l \text{ или } K_A - \text{константа кислотности.}$$



осн.

$$K_p = \frac{[\text{NH}_4^+][\text{OH}^-]}{[\text{NH}_4\text{OH}]} = K_d \text{ или } K_l \text{ или } K_A - \text{константа основности.}$$



Константа диссоциации зависит от природы электролита, температуры, но не зависит от концентрации, т.е.

$$K_A = \frac{[\text{BH}^+][\text{OH}^-]}{[\text{B}][\text{H}_2\text{O}]}$$

$$K_d = \varphi \text{ (природа электролита, } t^0)$$

Константа диссоциации зависит от природы электролита, температуры, но не зависит от концентрации.

Связь между K_d и α выражается законом разбавления Оствальда.

$$\alpha = \sqrt{\frac{K_d}{C}}$$

Часто используют не сами K_d , а показатели констант:

$$pK_a = -\lg K_a$$

$$pK_b = -\lg K_b$$

$$K \frac{T}{B} = \frac{a_{cm} \times a_{HB^+}}{a_B \times a_{H_2O}} \quad K_A^T = \frac{[a_H \times a_{B^-}]}{a_{HB}}$$

K_d и pK приведены в справочных таблицах.

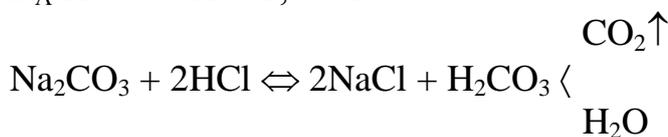
Константы диссоциации и также показатели констант используют для сравнения силы кислот и оснований, а также направления протекания химических реакций, которое определяется конкуренцией силы кислот и оснований, участвующих в равновесии.

Примеры.

$$K_A \text{H}_3\text{CCOOH} = 1,8 \times 10^{-5}$$

$$K_A \text{HCCOOH} = 1,8 \times 10^{-4}$$

Чем больше K_d , тем сильнее кислота.



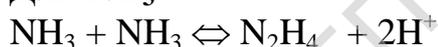
сильная к-та

слабая к-та

$$K_{d1} = 4,3 \times 10^{-7}$$

Реакции, применяемые в качественном анализе, протекают чаще всего в водных растворах. Вода представляет собой слабый электролит и обратимо диссоциирует в незначительной мере. Процесс диссоциации воды носит название автопротолиза. **Автопротолиз** – самоионизация растворителя, проявляющего кислотно-основные свойства

Для NH_3



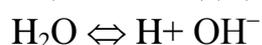
к-та₁ осн.₂ к-та₂ осн.₁

Для воды



осн.₁ к-та₂ к-та₁ осн.₂

В упрощенном виде диссоциацию воды можно записать:



Согласно ЗДМ:

$$[H^+][OH^-]$$

$$K_p = \frac{[H^+][OH^-]}{[H_2O]} = 1,8 \times 10^{-16}$$

$$[H_2O]$$

$[H^+]$ и $[OH^-]$ – равновесные показатели в моль/дм³.

$$K_S = K_p [H_2O] = K_W = [H^+][OH^-] = 10^{-14} \text{ (при 298 K)}$$

K_W – ионное произведение воды;

K_S – константа автопротолиза.

В общем виде $K_s = [\text{ион-лиония}] [\text{лиат-иона}]$.

Для данной температуры произведение молярных концентраций ионов водорода и гидроксид-ионов есть величина постоянная и называется ионным произведением воды.

$$pK_{s(H_2O)} = -\lg K_{s H_2O} = 14$$

В чистой воде $[\text{H}^+] = [\text{OH}^-] = 10^{-7}$ моль/дм³.

Чаще используют не концентрации ионов водорода и гидроксид-ионов, а водородный показатель и гидроксидный показатель.

$pH = -\lg [\text{H}^+]$ Водородный показатель – это отрицательный десятичный логарифм молярной концентрации ионов водорода.

$pOH = -\lg [\text{OH}^-]$ Гидроксидный показатель – это отрицательный десятичный логарифм молярной концентрации гидроксид-ионов.

Связь между ними выражается формулой $pH + pOH = 14$.

Для расчета $[\text{H}^+]$ или $[\text{OH}^-]$ используют формулы:

$$[\text{H}^+] = \frac{K_w}{[\text{OH}^-]} ; \quad [\text{OH}^-] = \frac{K_w}{[\text{H}^+]}$$

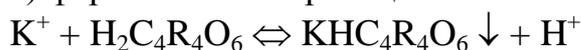
Значение pH количественно характеризует кислотность и основность растворов.

Шкала значений pH	0-3	4-6	7	7-11	12-14
	сильно кислая среда	слабо кислая среда	нейтральная среда	слабо основная среда	сильно основная среда

Определение значения pH раствора является важным условием проведения аналитической реакции.

Например:

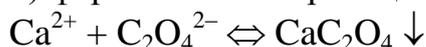
а) фармакопейная реакция на



белый осадок не растворим в кислотах

$pH = 4 \div 7$ с этой целью реакцию ведут в присутствии CH_3COONa

2) фармакопейная реакция на Ca^{2+} с $(\text{NH}_4)_2$



белый осадок растворим в кислотах

$$pH = 6 \div 7$$

Величину pH можно определить визуально с помощью химических индикаторов (метилвый оранжевый, метилвый красный, ф/ф, лакмус – универсальная индикаторная бумага – так называемые pH-индикаторы), или инструментально (прибор pH-метр), или рассчитать.

Для вычисления $[H^+]$, $[OH^-]$, pH и pOH в водных растворах кислот и оснований можно использовать следующие расчетные формулы:

Для сильных кислот и оснований:

$$\text{кислота: } [H^+] = C_{\text{к-ты}} \times \text{основность кислоты}$$

$$pH = -\lg C_{\text{к-ты}} \times \text{основность кислоты}$$

$$\text{основание } [OH^-] = C_{\text{осн.}} \times \text{кислотность основания}$$

$$pOH = -\lg C_{\text{осн.}} \times \text{кислотность основания}$$

$$pH = 14 - pOH.$$

Для слабых электролитов:

$$\text{кислота: } [H^+] = \alpha \times C_{\text{к-ты}} = \sqrt{K_A \times C_{\text{к-ты}}} \Rightarrow pH = -\lg [H^+] = -\lg \sqrt{K_A}$$

$$\text{основание } [OH^-] = \alpha \times C_{\text{осн.}} = \sqrt{K_B \times C_{\text{осн.}}} \Rightarrow pOH = -\lg [OH^-] = -\lg \sqrt{K_B}$$

$$pH = 14 - pOH.$$

Преобразованные математические формулы приведены в справочных таблицах.

ЛЕКЦИЯ 7. ТИТРИМЕТРИЧЕСКИЕ МЕТОДЫ АНАЛИЗА

Количественный химический анализ классифицируется на гравиметрический анализ, основанный на точном измерении массы, и титриметрический анализ, основанный на точном измерении объема.

Титриметрический (объемный) анализ – метод количественного химического анализа, основанный на точном измерении объема реагента Т, затраченного на реакцию с определяемым веществом Х. Другими словами, это процесс, основанный на титровании.

Титрование – процесс определения вещества Х постепенным прибавлением небольших количеств вещества Т до момента, когда все вещество Х прореагировало. Количество вещества Х находят, исходя из условия, что соотношение, в котором реагируют вещества Х и Т известно из стехиометрии, т.е. из уравнения реакции.

Титрант – раствор точно известной концентрации, содержащий реагент Т, с помощью которого проводят титрование.

Аликвотная доля (аликвота) – точно известная часть анализируемого раствора, взятая для анализа. Часто она отбирается калиброванной пипеткой и ее объем обычно обозначается символом $V_{\text{п}}$.

Точка стехиометричности (синонимы: точка эквивалентности, теоретическая конечная точка) – такой момент титрования, в котором количество прибавленного титранта Т стехиометрично (эквивалентно) количеству титруемого вещества Х.

Конечная точка титрования – момент, в котором некоторое свойство раствора (например, его окраска) оказывает заметное резкое изменение.

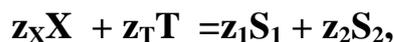
Индикатор – вещество, которое проявляет видимое изменение в ТС или вблизи ее.

Методы установления ТС (или КТТ): визуальные и инструментальные.

В *индикаторных визуальных методах* в титруемый раствор вносят индикатор и ТС устанавливают по резкому изменению видимого свойства системы: появление, изменение, исчезновение окраски, образование или растворение осадка. В *безиндикаторных визуальных методах* используют окраску титранта или титруемого вещества.

В *инструментальных методах* ТС устанавливают по изменению физико-химических свойств раствора – флуоресценции, оптической плотности, потенциала, силы тока, радиоактивности и др. Это фиксируется на различных приборах.

Рассмотрим в общем виде реакцию, протекающую при титровании:



где z_X, z_T, z_1, z_2 - стехиометрические коэффициенты

X – определяемое (титруемое) вещество

T – титрант

S_1, S_2 – продукты реакции

В основе расчетов в ТА лежит основное правило стехиометрии – *коэффициенты в уравнении реакции относятся друг к другу так, каково соотношение количеств веществ, участвующих в реакции.*

Поэтому в ТС, когда прореагировавшие количества вещества X и титранта T строго соответствуют уравнению реакции, справедливо равенство:

$$n_X / n_T = z_X / z_T$$

Требования, предъявляемые к реакциям в титриметрическом анализе

1. Реакция должна протекать по строго определенному стехиометрическому уравнению. Побочные реакции должны быть исключены.

2. Реакция должна протекать количественно, т.е. практически до конца. Равновесие должно быть полностью смещено в сторону продуктов реакции. Константа равновесия должна быть достаточно большой, порядка 10^8 , в этих условиях реакция протекает не менее чем на 99,99 % в ТС. Так, например для осаждения хлорид - ионов из водного раствора можно использовать растворы солей серебра (1) и свинца (11). Константы равновесия этих реакций, обратные величине константы растворимости, соответственно равны $5,6 \cdot 10^{13}$ и $6,3 \cdot 10^4$. Следовательно, первую реакцию можно использовать для титрования хлорид - ионов, а вторую - нецелесообразно, т.к. в момент достижения равновесия в растворе остается еще значительное количество хлорид - ионов.

3. Реакция должна протекать быстро, чтобы в любой момент титрования равновесие устанавливалось практически мгновенно. Иногда для этого используют катализаторы или нагревание.

4. Реакция должна позволять удобно и точно определять ТС.

Реагенты, применяемые в титриметрическом анализе

В ТА применяют растворы с точно известной концентрацией

Для их приготовления используют *стандартные вещества*

Первичный стандарт - вещество высокой чистоты, которое применяется для установления концентрации титранта (его стандартизации), либо само

может быть использовано для приготовления раствора титранта с точно известной концентрацией.

Первичные стандарты должны удовлетворять целому ряду требований: высокая чистота, строгая стехиометричность состава, устойчивость на воздухе, негигроскопичность, доступность и др. В качестве первичных стандартов в ТА используют буру – десятиводный кристаллогидрат тетрабората натрия, безводный карбонат натрия, дигидрат щавелевой кислоты, дихромат калия, бромат натрия, динатриевая соль диаминтетрауксусной кислоты и др.

Стандартный раствор – это раствор, имеющий известную концентрацию активного вещества.

Первичный стандартный раствор – это раствор, приготовленный из первичного стандарта, концентрацию его находят по массе этого вещества в определенном объеме. На аналитических весах взвешивают навеску первичного стандарта с точностью до 0,0002 г, переносят в мерную колбу, доводят водой до метки.

$$c_T = m_{CT} / M_{CT} V, \text{ где}$$

m_{CT} - масса навески стандартного вещества, г

M_{CT} - молярная масса стандартного вещества, г/моль

V - объем стандартного раствора, дм^3 ,

c_T – молярная концентрация раствора титранта.

Вторичный стандартный раствор – раствор, концентрация которого установлена по первичному стандарту. Т.е. сначала готовят раствор приблизительной концентрации, близкой к желаемой, а затем устанавливают его точную концентрацию, титруя им раствор первичного стандарта. Этот процесс называют *стандартизацией*.

Иногда стандартные растворы готовят с помощью *фиксаналов*, которые представляют собой запаянные ампулы, содержащие точно известное количество стандартного вещества, необходимое для приготовления 1 л стандартного раствора.

Способы выражения концентраций в титриметрическом анализе

Основным способом выражения концентрации растворов в настоящее время является рекомендованная ИЮПАК молярная концентрация $c(A)$ - количество растворенного вещества в моль, содержащееся в 1 дм^3 раствора.

$$c(A) = n(A) / V(A) = m(A) / M(A)V(A),$$

где $n(A)$ - количество растворенного вещества A , моль

$V(A)$ - объем раствора, дм^3

$m(A)$ - масса растворенного вещества A , г

$M(A)$ - молярная масса растворенного вещества A , г/моль

До недавнего времени в аналитической химии широко использовалась *нормальная концентрация*. В современных учебниках она называется *молярной концентрацией эквивалента* - количество растворенного вещества в моль, соответствующее эквиваленту A , содержащееся в 1 дм^3 раствора. Использование нормальной концентрации имеет ряд недостатков. Во-первых, для нахождения эквивалента определяемого вещества необходимо составить уравнение реакции. Однако, если это сделано, расчеты удобнее вести непосредственно по этому уравнению, используя молярную концентрацию, используя законы стехиометрии. Во-вторых, для многих веществ эквивалент изменяется при изменении условий протекания реакций, в частности величины рН раствора. Например, для перманганата калия значения эквивалента в кислой среде одно, в нейтральной - другое, в щелочной - третье. Поэтому на химической посуде необходимо указывать еще и условия проведения реакции.

В лабораторной практике, особенно при проведении серийных анализов часто используют *титр растворенного вещества* $T(A)$ - это масса растворенного вещества A , содержащаяся в одном миллилитре раствора, он измеряется в г/мл, а иногда в мкг/мл.

При проведении стандартизации растворов, а также при проведении анализов можно брать либо определенную массу анализируемого (или стандартного) вещества, либо точно отмеренный объем анализируемого (или стандартного) вещества. В соответствии с этим различают два подхода: *метод отдельных навесок* и *метод пипетирования*.

В *методе отдельных навесок* взвешивают на аналитических весах точную навеску $m(A)$ стандартного вещества A , переносят ее в колбу для титрования и растворяют в небольшом объеме воды (объем можно точно не измерять). Затем добавляют индикатор и титруют до изменения окраски, т.е. до ТС. По показаниям бюретки фиксируют объем раствора, затраченный на титрование стандартного раствора и рассчитывают точную концентрацию титранта. В *методе пипетирования* в мерной колбе готовят раствор стандартного вещества с известной концентрацией (по точной навеске или из фиксанала). С помощью калиброванной пипетки отбирают аликвоту - точно измеренный объем стандартного раствора, переносят в колбу, добавляют индикатор и титруют рабочим (стандартизируемым) раствором до ТС. Повторяют 2-3 раза, отбирая новую аликвоту, находят среднее арифметическое значение объема, пошедшего на титрование. Сравним эти методы. Метод пипетирования более быстрый, менее трудоемкий, но и менее точный, т.к. существуют дополнительные источники случайных отклонений: измерение объема пипетки, измерение объема мерной колбы.

Классификация методов титриметрического анализа

Наиболее распространенная классификация методов титриметрического анализа основана на различных типах используемых реакций.

1. *Кислотно – основное титрование (метод нейтрализации).* Различают ацидиметрию и алкалиметрию. *Ацидиметрия* – определение веществ титрованием стандартным раствором кислоты. *Алкалиметрия* – определение веществ титрованием стандартным раствором сильного основания.

2. *Окислительно - восстановительное титрование (редоксиметрия)*

3. *Осадительное титрование* – когда титруемое вещество при взаимодействии с титрантом выделяется из раствора в виде осадка.

4. *Комплексиметрическое титрование* – титрование вещества раствором такого соединения, которое образует с титруемым веществом слабодиссоциирующий растворимый комплекс. Разновидностью этого метода является комплексометрическое титрование, титрантами являются комплексоны, образующие растворимые комплексоны металлов.

Виды титрования: *прямое титрование, обратное титрование и косвенное титрование (или титрование по заместителю).*

ЛЕКЦИЯ 8. КИСЛОТНО-ОСНОВНОЕ ТИТРОВАНИЕ

В основе метода лежит реакция взаимодействия H^+ с OH^- с образованием воды – реакция нейтрализации .



В зависимости от применяемого рабочего раствора метод нейтрализации подразделяют на:

1. Ацидиметрию – титрант кислота.
2. Алкалиметрию – титрант основание.

Рабочими растворами метода являются растворы сильных кислот (HCl ; H_2SO_4) и сильных оснований ($NaOH$; KOH).

Эти соединения не отвечают требованиям, предъявляемым к стандартным веществам, поэтому титрованные растворы кислот и оснований готовят приблизительной концентрации и стандартизуют по установочным веществам путем титрования (способом пипетирования или способом отдельных навесок).

Для стандартизации растворов кислот в качестве установочных веществ используют соли, которые в водных растворах имеют щелочную реакцию среды: Na_2CO_3 , $Na_2C_2O_4$, $Na_2B_4O_7 \cdot 10H_2O$



Для стандартизации растворов щелочей в качестве установочных веществ используют органические кислоты или их соли:



гидрофталат калия - $KHC_8H_4O_4$

а также стандартизованный раствор HCl или H_2SO_4



В результате реакции нейтрализации образуются молекулы воды и, следовательно, при титровании происходит изменение pH , которое не сопровождается видимым аналитическим эффектом. Поэтому возникает вопрос, как закончить титрование, т.е. найти способ индикации.

Для фиксирования точки эквивалентности в кислотно-основном титровании используют:

1. Инструментальные способы (потенциометрическое титрование).
2. Химические способы (индикаторы).

Кислотно-основные (pH – индикаторы, цветные индикаторы) - органические кислоты или основания, изменяющие свою окраску при

нейтрализации кислоты или основания в точке стехиометричности или вблизи нее. Требования, предъявляемые к ним:

- Изменение окраски индикатора должно проходить в узком интервале pH.
- Окраска должна изменяться резко и вблизи точки стехиометричности.
- Окраска должна быть интенсивной.
- Изменение окраски должно быть обратимым.
- Количество рабочего раствора, изменяющего окраску индикатора, должно быть небольшим, чтобы не искажались результаты анализа.

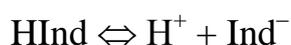
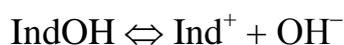
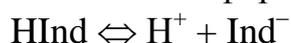
	Ацидиметрия	Алкалиметрия
Титрант	Сильная кислота (HCl; H ₂ SO ₄)	Сильное основание (NaOH; KOH)
Установочные вещества для стандартизации	Соли, которые в водных растворах имеют щелочную реакцию среды: Na ₂ CO ₃ , Na ₂ C ₂ O ₄ , Na ₂ B ₄ O ₇ ·10H ₂ O	органические кислоты или их соли: H ₂ C ₂ O ₄ · 2H ₂ O; C ₆ H ₅ -COOH гидрофталат калия - KHC ₈ H ₄ O ₄ стандартизованный раствор HCl или H ₂ SO ₄
Определяемые вещества	Основания или соли, которые в водных растворах имеют щелочную реакцию (Na ₂ CO ₃ , NaHCO ₃)	Кислоты или соли, которые в водных растворах имеют кислотную реакцию (NH ₄ Cl и др.) ·

ЛЕКЦИЯ 9.

КИСЛОТНО-ОСНОВНЫЕ ИНДИКАТОРЫ. ТЕОРИИ ИНДИКАТОРОВ

Причина изменения окраски индикатора при титровании долго не находила объяснения.

В 1894 г. Освальд на основе теории электролитической диссоциации Арреуниуса создал ионную теорию индикаторов, согласно которой кислотно-основные индикаторы представляют собой слабые органические кислоты HInd или основания IndOH, диссоциирующие в растворах, причем окраски молекулярной и ионной формы различны.



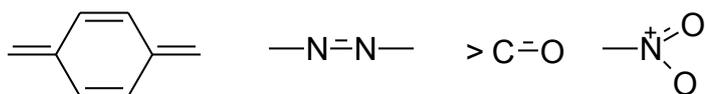
Окраска раствора, в котором индикатор находится в молекулярной форме (HInd), отличается от окраски раствора, в котором индикатор находится в ионной форме (Ind⁻). Так, молекулы фенолфталеина HInd бесцветны, а его анионы Ind⁻ окрашены в малиновый цвет. Достаточно к раствору, содержащему фенолфталеин, прибавить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

Метилоранжевый – двухцветный индикатор, сульфокислота, неионизированные молекулы которой красного, а анионы – желтого цвета. Ионная теория индикаторов очень просто и наглядно объясняет причину изменения окраски индикаторов под влиянием введения в раствор H⁺ или OH⁻. Важным преимуществом ее является также то обстоятельство, что она допускает количественную интерпретацию. Однако она не объясняет всех свойств индикаторов. Например, оказалось, что окраска органических соединений зависит от строения их молекул и что, следовательно, измениться она может только в результате какой-либо внутримолекулярной перегруппировки, изменяющей строение индикаторов. В результате ряда исследований возникла другая, так называемая хромофорная теория индикаторов.

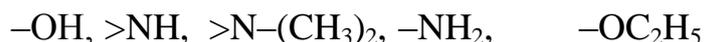
Но в то же время не дала ответа на вопрос - почему при изменении окраски изменяется и структура индикатора.

Следующим этапом явилась хромофорная теория индикаторов Ганча, созданная на основе теории цветности органических соединений, по которой окраска органических веществ объясняется наличием в их структуре

определенных функциональных групп, называемых хромофорами (содержащих обычно двойные связи):

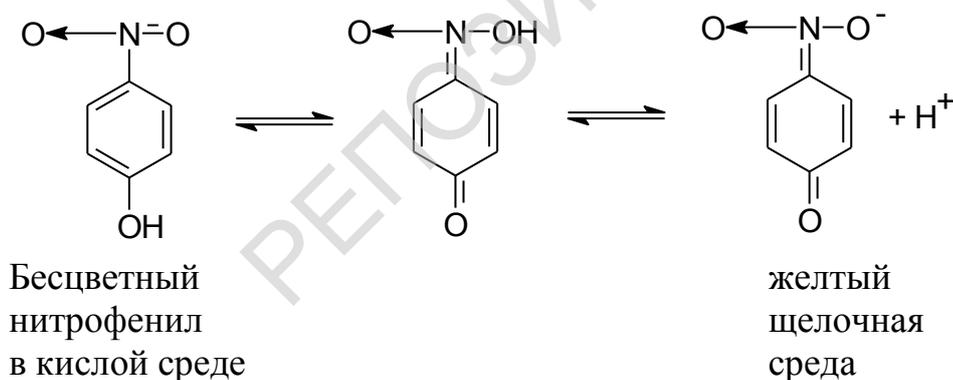


а также ауксохромов, которые сами по себе не способны сообщать окраску соединению, но, присутствуя совместно с хромофорами, они усиливают их действие, углубляя вызванную ими интенсивность окраски:



По Ганчу, изменение окраски индикатора объясняется изменением его структуры за счет внутримолекулярной перегруппировки, которая является обратимой и называется таутомерной изомерией. Если при этой перегруппировке возникают (или исчезают) группы (хромофоры, ауксохромы), влияющие на окраску, то она изменяется. Согласно хромофорной теории в растворе любого кислотно-основного индикатора присутствуют различные таутомерные формы его, обладающие различной окраской и находящиеся в равновесии друг с другом.

Иллюстрируем рассматриваемую теорию на примере индикатора паранитрофенола, строение которого значительно проще, чем строение других обычно применяемых индикаторов. В этом случае происходит следующее таутомерное превращение:



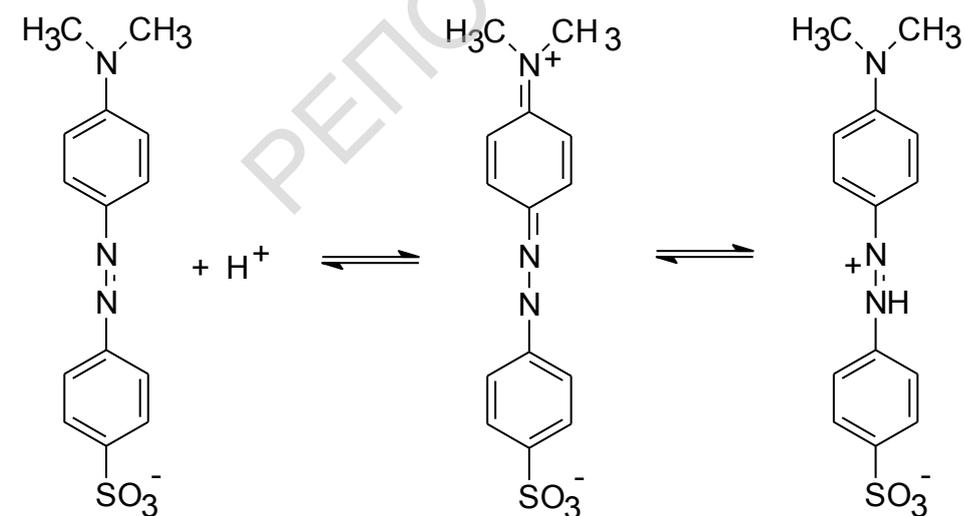
Как видно из приведенной схемы, сущность этого превращения заключается в том, что бензольная структура индикатора переходит в хиноидную. Именно образование хиноидной структуры и является причиной изменения окраски паранитрофенола при подщелачивании раствора. При его подкислении равновесие между обоими таутомерами смещается в противоположном направлении и желтый раствор индикатора обесцвечивается.

Точно так же объясняется с точки зрения хромофорной теории перемена окраски и у других индикаторов.

В процессе развития науки обе теории объединены в единую ионно-хромоформную теорию индикаторов, по которой кислотно-основные (pH) - индикаторы – это органические вещества кислотного или основного характера, являющиеся слабыми электролитами, которые при строго определенном значении pH среды сдвигают свое равновесие диссоциации в сторону накопления ионной или молекулярной форм и одновременно претерпевают внутримолекулярную перегруппировку, в связи с чем меняют свою окраску. В то время как равновесие ионизации индикатора устанавливается практически мгновенно, процесс таутомерного превращения протекает во времени. Поэтому перемена окраски индикаторов происходит не всегда достаточно быстро. Это обстоятельство является одним из наиболее убедительных доказательств наличия таутомерного превращения при перемене окраски индикаторов; оно было бы совершенно непонятно с точки зрения ионной теории индикаторов. Очевидно, что в титриметрическом анализе могут применяться только те индикаторы, перемена окраски которых происходит с достаточной скоростью.

Метиловый оранжевый относится к основным индикаторам, точнее, он амфотерен, так как молекулы его содержат одновременно кислотную SO_3H и основную $\text{N}(\text{CH}_3)_2$ группы. При ионизации молекулы метилового оранжевого образуют амфотерные ионы («амфионы»), несущие одновременно как положительные, так и отрицательные заряды:

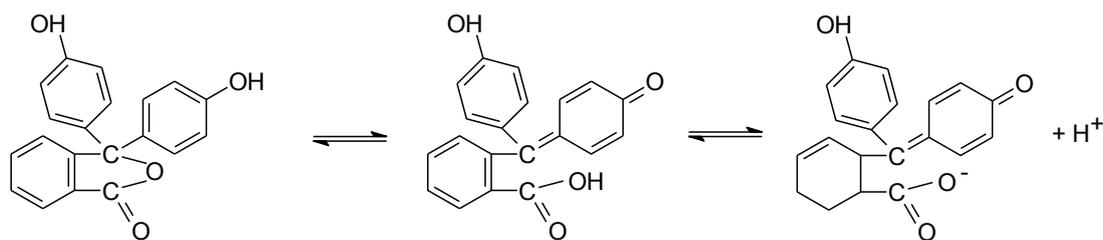
Эти ионы накапливаются при подкислении раствора и придают ему розовую окраску. При подщелачивании раствора происходит взаимодействие указанных амфотерных ионов с OH^- -ионами, сопровождающееся изменением строения индикатора и переходом окраски его из розовой в желтую:



желтая форма
в щелочной среде

красная форма
в кислой среде

Фенолфталеин



Кислотно-основные индикаторы характеризуются определенным интервалом перехода окраски, поскольку изменение окраски их происходит в узком интервале pH, зависит от природы самого индикатора и не зависит от природы регулирующих кислот и оснований.

Для титриметрического анализа важны две количественные характеристики: интервал pH измерения окраски и показатель титрования. Рассмотрим обе характеристики.

Значение pH, при котором происходит наиболее резкое изменение окраски индикатора и заканчивается титрование, называется показателем титрования pT (находится обычно в середине интервала перехода окраски, постоянен для индикатора).

pH - индикаторы	интервал перехода	pT	изменение цвета
метиловый оранжевый	3,1-4,4	4,0	красный --- желтый
метиловый красный	4,2-6,2	5,0	красный --- желтый
лакмус	5,0-8,0	7,0	красный --- синий
бромтимоловый синий	6,0-7,6	7,0	желтый --- синий
нейтральный красный	6,8-8,0	7,0	красный --- желтый
фенолфталеин	8,2-10,0	9,0	бесцветный --- ярко розовый
тимолфталеин	9,4-10,6	10,0	бесцветный синий

На показания индикатора могут влиять следующие факторы:

1. Температура. При ее изменении меняется константа ионизации и соответственно, pT.
2. Присутствие неэлектролитов (органические растворители, белковых веществ), которые вызывают изменение K_n титруемых кислот и оснований, изменяя их действие на индикаторы.
3. Количество индикатора. Чем больше его концентрация, тем медленнее переход из одной формы в другую.

4. Порядок титрования. Например, с метилоранжем удобнее титровать основание кислотой, а не наоборот, так как намного четче переход окраски от желтого к красному, чем от красного к желтому.

Для точного установления точки стехиометричности в кислотно-основных методах необходимо правильно подобрать индикатор.

Правило выбора индикатора: $pT = pN_{т.с.}$, то есть необходимо выбрать индикатор с показателем титрования, равным pH точки стехиометричности. Ориентировочно можно подобрать индикатор эмпирическим путем, исходя из свойств продуктов реакции нейтрализации. Если продукт кислотного характера, то требуется индикатор, меняющий окраску в кислой среде; если продукт основного характера - в основной среде.

$CH_3COOH + NaOH \Leftrightarrow CH_3COONa + H_2O$ $pH > 7$
 фенолфталеин от бесцветной к розовой ($pT = 9$)

$NH_4OH + HCl \Leftrightarrow NH_4Cl + H_2O$ $pH < 7$
 метилоранж от желтой к оранжевой ($pT = 4$)

$NaOH + HCl \Leftrightarrow NaCl + H_2O$ $pH = 7$
 бромтиоловый синий от синей к желтой ($pT = 7$)
 нейтральный красный от красной к желтой ($pT = 7$)

Более точный выбор индикатора можно сделать по кривой титрования - график зависимости изменения pH раствора от объема добавленного титранта.

Кривая титрования дает возможность:

1. Проследить изменение рН в процессе титрования.
2. Изучить влияние концентраций реагирующих веществ и температуры на процесс титрования.
3. Установить конец титрования.
4. Правильно выбрать индикатор.

Для построения графика на оси абсцисс откладывают количество добавляемого титрованного раствора, на оси ординат - значение рН, соответствующее данной точке титрования.

Значение рН находят по формуле расчета рН в водных растворах кислот и оснований, буферных смесей и гидролизующих солей.

При построении кривых титрования выделяют четыре основные области:

1. До начала титрования, где значение рН определяется концентрацией анализируемого соединения.
2. До точки эквивалентности.
3. В точке эквивалентности.
4. После точки эквивалентности, где значение рН определяется концентрацией титранта.

В промежуточных точках факторы, определяющие рН системы, различны и зависят от того, какое вещество титруют.

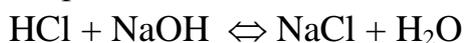
В зависимости от относительной силы кислот и оснований, участвующих в реакции нейтрализации, различают несколько случаев титрования, каждый из которых моделируется собственной кривой титрования:

1. Сильной кислоты сильным основанием.
2. Слабой кислоты сильным основанием.
3. Сильное основание сильной кислотой.
4. Слабое основание сильной кислотой.

Объектами титрования могут быть соли различных кислот и оснований, а также многоосновные кислоты и многокислотные основания.

Титрование сильной кислоты сильным основанием

В качестве примера рассмотрим изменение рН при титровании 100 мл 0,1 моль/л раствора хлороводородной кислоты 0,1 моль/л раствором гидроксида натрия.



Для упрощения расчетов сделаем несколько допущений:

1. Объем раствора при титровании не изменяется.
2. Разница между активностью и концентрацией незначительная.

3. Так как $C_{\text{HCl}} > 10^{-6}$, то диссоциацией воды можно пренебречь, тогда $[\text{H}^+] = C_{\text{HCl}}$.

Прибавлено NaOH, мл	Электролит, определяющий pH раствора	Вычисление pH	pH
0	0,1 моль/л HCl	$\text{pH} = -\lg C_{\text{HCl}} = -\lg 10^{-1}$	1
90,00	0,01 моль/л HCl	$\frac{0,1 \times 10}{100}$ $\gg = -\lg \frac{0,1 \times 10}{100} = -\lg 10^{-2}$	2
99,00	0,001 моль/л HCl	$\frac{0,1 \times 1}{100}$ $\gg = -\lg \frac{0,1 \times 1}{100} = -\lg 10^{-3}$	3
99,90	0,0001 моль/л HCl	$\frac{0,1 \times 0,1}{100}$ $\gg = -\lg \frac{0,1 \times 0,1}{100} = -\lg 10^{-4}$	4
100,00	т.э.	$\text{pH} = \text{pOH}$	7
100,10	0,0001 моль/л NaOH	$\frac{0,1 \times 0,1}{100}$ $\text{pH} = 14 - \text{pOH} = 14 - \lg \frac{0,1 \times 0,1}{100}$ $= 14 - \lg 10^{-4}$	10
101,00	0,001 моль/л NaOH	$\frac{0,1 \times 1}{100}$ $\gg = 14 - \lg \frac{0,1 \times 1}{100} = 14 - \lg 10^{-3}$	11

По найденным величинам строим кривую титрования

ХАРАКТЕРИСТИКА КРИВОЙ ТИТРОВАНИЯ

1. На кривой имеются два пологих участка, показывающие медленное изменение pH, причем в нижнем раствор обладает буферным действием.
2. Вертикальный участок кривой показывает резкое изменение pH раствора при добавлении небольших количеств титранта в области точки эквивалентности - называемое скачком титрования (в данном случае 4-10).
3. Кривая титрования симметрична линии нейтральности.
4. Точка эквивалентности совпадает с точкой нейтральности.

ВЫВОД. По величине скачка титрование подбирается индикатор. У правильно выбранного индикатора интервал перехода полностью или частично перекрывается скачком титрования.

Следовательно, титрование сильной кислоты сильным основанием можно проводить как с фенолфталеином (рН = 8-10), так и с метилоранжем (рН = 3,1-4,4).

На величину скачка титрования влияют:

1. Концентрация кислоты и основания. Чем больше концентрации реагирующих веществ, тем шире скачок титрования. Если $C_{\text{кислоты}} < 10^{-7}$, происходит вырождение скачка, такие кислоты практически не титруются.
2. Сила кислоты в основания. Уменьшение K_n приводит к уменьшению скачка. Титруются кислоты с $K_d \geq 10^{-7}$.
3. Температурв. С повышением температуры величина скачка уменьшается, что объясняется изменением

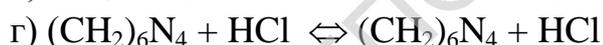
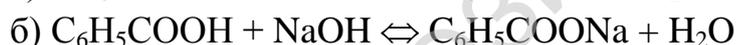
$$K_w \text{ (} pK_w^{22^\circ} = 14; pK_w^{100^\circ} = 12,26 \text{)}$$

Возможности метода очень велики. Особенно широкое применение кислотно-основное титрование находит в фармакоанализе. Можно определять:

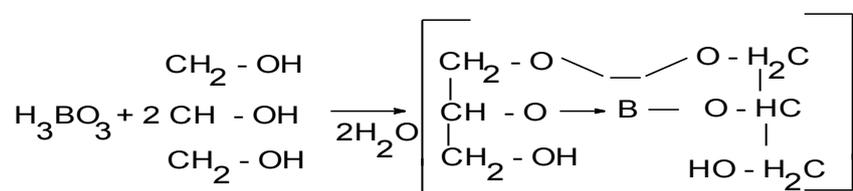
1. Сильные кислоты и сильные основания.



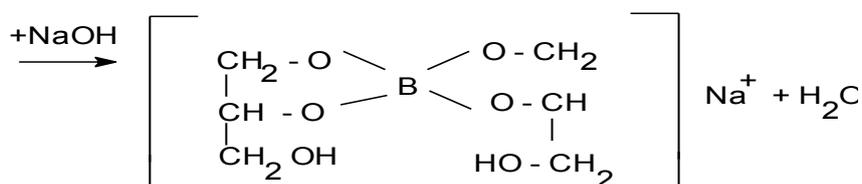
2. Слабые кислоты и слабые основания.



(обратное титрование)



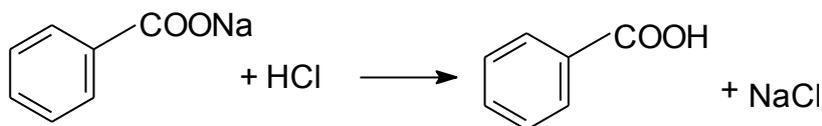
(титрование по заместителю)



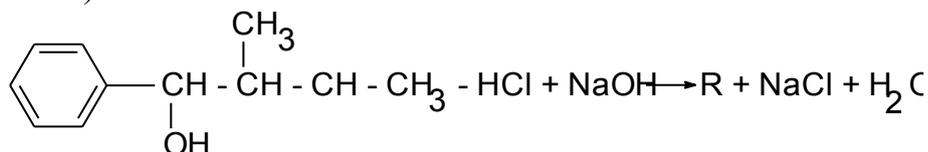
3. Соли (метод галометрии, метод вытеснения).



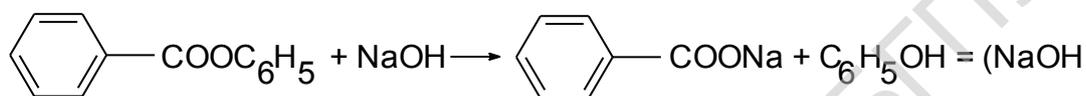
б)



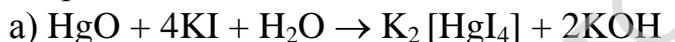
в)



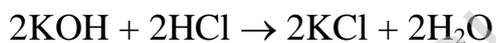
4. Амиды, сложные эфиры (вариант обратного титрования).



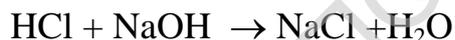
5. Оксиды и другие соединения кислотного и основного характера с применением варианта косвенного титрования (по заместителю) или обратного титрования.



ЭКВ. 3-ль



титрование по заместителю

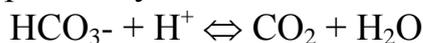


(обратное титрование)

6. Содержание аммиака в солях методом обратного титрования или замещения.

7. Азотсодержащие органические соединения методом Кьельдаля.

8. Карбонатную жесткость воды.



Достоинства метода:

1. Большой круг определяемых веществ.
2. Разнообразие вариантов.
3. Разнообразие индикаторов.
4. Достаточная четкость.

Недостатки метода:

1. Неустойчивость титрованных растворов.
2. Нельзя определять окислители, восстановители, соли сильных кислот и сильных оснований.

К методу кислотно-основного титрования (нейтрализации) относят все определения, в основе которых лежит реакция: $\text{H}^+ + \text{OH}^- \rightarrow \text{H}_2\text{O}$.

По этому методу можно, пользуясь стандартным раствором какой-либо кислоты, проводить количественное определение щелочей (ацидиметрия) или, пользуясь стандартным раствором щелочи, количественно определять кислоты (алкалиметрия). При помощи этого метода проводят ряд других определений, например, определение некоторых солей, имеющих, подобно карбонату натрия (Na_2CO_3) и тетраборату натрия ($\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7$), сильно-щелочную реакцию вследствие гидролиза и потому титрующихся кислотами, определение жесткости воды, определение солей аммония, определение азота в органических соединениях и т.д.

Рабочими растворами в этом методе являются растворы кислот (обычно соляной или серной) и растворы щелочей (обычно гидроксид натрия или калия). Эти вещества не отвечают требованиям, которые предъявляются к стандартным веществам, и поэтому растворы точной концентрации нельзя приготовить, исходя из навески вещества. Концентрацию растворов таких веществ приходится устанавливать путем стандартизации.

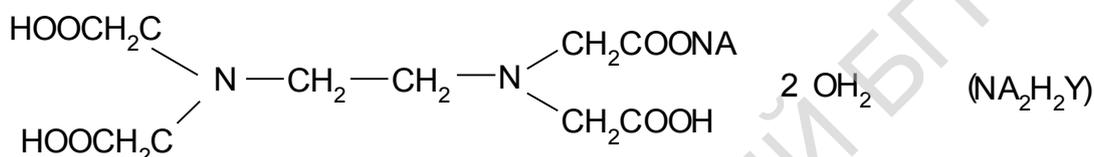
В качестве стандартных веществ для установки концентрации кислот чаще всего применяют тетраборат натрия (буру) $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$ или безводный карбонат натрия. Эти вещества могут быть получены практически свободными от примесей, строго отвечающими своим формулам. Растворы их, как было указано, обладают сильнощелочной реакцией и могут титроваться кислотами.

ЛЕКЦИЯ 8. КОМПЛЕКСОНОМЕТРИЧЕСКОЕ

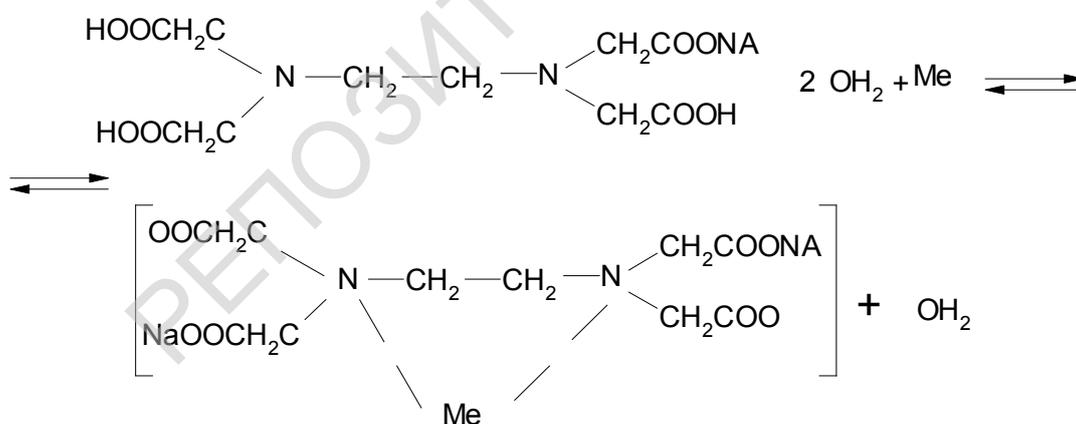
Комплексометрией (хелатометрией) называют методы титрования с участием полидентантных органических лигандов (комплексонов).

Комплексонами, в частности, являются полиаминокарбоновые кислоты. Преимуществом этих реагентов является то, что со многими ионами металлов они образуют прочные растворимые комплексы, в которых отношение металла к лиганду равно 1:1.

В титриметрическом анализе особенно широко используется один из представителей класса комплексонов – динатриевая соль этилендиаминтетрауксусной кислоты (ЭДТА), известная под торговым названием трилон Б (комплексон III):



Реакция взаимодействия различных катионов с ЭДТА в растворе протекает по уравнению:



Металл замещает ионы водорода карбоксильных групп и связывается одновременно координационной связью с атомами азота. Независимо от заряда катиона в реакции комплексообразования принимает участие один анион H_2Y^{2-} и происходит выделение двух ионов водорода.

Полнота протекания реакции комплексообразования, как можно видеть из уравнения реакции, зависит от pH раствора. Катионы, образующие

сравнительно малоустойчивые комплексы (Mg^{2+} , Ca^{2+}) можно оттитровать лишь в щелочной среде. Катионы, образующие с ЭДТА очень устойчивые комплексы (например, Fe^{3+}) могут быть оттитрованы в довольно кислом растворе.

Для установления точки стехиометричности в комплексонометрии применяются так называемые металлоиндикаторы. Металлоиндикаторы – органические красители, образующие с ионами металлов окрашенные комплексные соединения, менее прочные, чем комплексы этих металлов с комплексоном.

В точке стехиометричности происходит полное разрушение комплекса металла с индикатором, и раствор приобретает окраску самого индикатора (комплексы металлов с комплексонами в большинстве случаев бесцветны).

РЕПОЗИТОРИЙ БГПУ

ЛЕКЦИЯ 9. ОКИСЛИТЕЛЬНО-ВОССТАНОВИТЕЛЬНОЕ ТИТРОВАНИЕ

- В основе ОВ-титрования лежат окислительно–восстановительные реакции – это реакции, протекающие с изменением степени окисления реагирующих частиц (ионов, атомов, молекул), что связано с переносом электронов между ними.

В общем виде ОВР можно записать: $OK_1 + вос_2 \rightleftharpoons вос_1 + OK_2$

- Процесс присоединения электронов называют **восстановлением** $OK_1 + n\bar{e} \rightleftharpoons вос_1$, а процесс отдачи электронов – процессом **окисления** $вос_2 + n\bar{e} \rightleftharpoons OK_2$

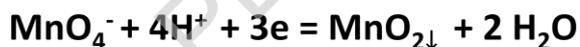
Пары $OK_1/вос_1$ и $OK_2/вос_2$ – называются **сопряженными** или окислительно–восстановительными.

- Чем больше значение окислительно-восстановительного потенциала пары $OK_1/вос_1$, тем большее количество восстановителей $вос_2$ можно оттитровать титрантом-окислителем OK_1

ПЕРМАНГАНАТОМЕТРИЕЙ называют метод титриметрического анализа, при котором рабочим раствором служит раствор перманганата калия

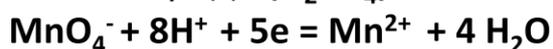
Продукты восстановления перманганат-ионов могут быть различными в зависимости от рН среды:

- *Нейтральная, слабокислая и слабощелочная среда (рН=5-8)*



осадок бурого цвета

- Кислая среда (H_2SO_4), $E^0 = 1,51$ В



бесцветный

- Сильнощелочная среда



ЗЕЛЕНЬИЙ

В процессе титрования раствора малиново-фиолетовая окраска раствора перманганата обесцвечивается. Однако после достижения точки эквивалентности первая же избыточная капля раствора перманганата окрашивает титруемую жидкость в бледно – малиновый цвет. Индикатором в данном случае является сам перманганат. Перманганат калия проявляет окислительные свойства и в кислой, и в щелочной среде. При титровании кислых растворов Mn^{7+} , входящий в состав $KMnO_4$, восстанавливается до бесцветных катионов Mn^{2+} . При титровании в щелочной среде Mn^{7+} восстанавливается только до Mn^{4+} . Перманганатометрию используют не только для количественного определения восстановителей, но и окислителей. Восстановители, за редкими исключениями, определяют путем прямого титрования рабочим раствором перманганата. 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 перманганата калия и делают расчет. Титрованный раствор перманганата калия нельзя приготовить растворением точной навески, продажный перманганат калия содержит ряд примесей. Кроме того, концентрация перманганата калия, переведенного в раствор, заметно понижается, т.к. он расходуется на взаимодействие с аммиаком, органическими веществами и другими восстановителями, присутствующими в воде. Поэтому концентрацию раствора перманганата калия устанавливают обычно лишь через 5-7 дней после его приготовления. В качестве первичного стандарта используют щавелевую кислоту $H_2C_2O_4 \cdot 2H_2O$ или оксалаты натрия и калия.

Перманганат калия взаимодействует со щавелевой кислотой в сернокислой среде по уравнению:



Индикаторы окислительно-восстановительного титрования

1. Индикатор – реагент, участвующий в ОВР (титрант $KMnO_4$). **Безиндикаторное титрование.**
2. **Специфический индикатор** – вещество, вступающее в специфическое взаимодействие с окислителем или восстановителем с образованием окрашенных соединений (**крахмал** – индикатор на I_2)
3. **Редокс-индикаторы** – вещества, способные обратимо окисляться или восстанавливаться, причем окисленная и восстановленная формы их имеют различную окраску.

Приготовление и стандартизация рабочих растворов KMnO

- Не является первичным стандартом, поэтому готовят как вторичный стандартный раствор и стандартизуют по стандартным веществам: щавелевой кислоте $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4$, оксалату натрия $\text{Na}_2\text{C}_2\text{O}_4$, оксиду мышьяка (III) As_2O_3 , соли Мора $(\text{NH}_4)_2\text{Fe}(\text{SO}_4)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ и др.
- выдерживают в темной склянке в течение 7-10 дней, при необходимости кипятят, фильтруют через стеклянный фильтр

$$4\text{KMnO}_4 + 2\text{H}_2\text{O} = 4\text{MnO}_2\downarrow + 4\text{KOH} + 3\text{O}_2$$
- Стандартизируют раствор перманганата калия по безводному оксалату натрия $\text{Na}_2\text{C}_2\text{O}_4$ или щавелевой кислоте $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$:

$$\text{KMnO}_4 + 5\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4 + 3\text{H}_2\text{SO}_4 = \text{MnSO}_4 + 10\text{CO}_2 + 8\text{H}_2\text{O}$$

$$\text{KMnO}_4 + 5\text{Na}_2\text{C}_2\text{O}_4 + 6\text{H}_2\text{SO}_4 = \text{MnSO}_4 + 10\text{CO}_2 + 5\text{Na}_2\text{SO}_4 + 6\text{H}_2\text{O}$$

РЕПОЗИТОРИЙ БГПУ

ЛЕКЦИЯ 10. ОСНОВНОЙ ЗАКОН СВЕТОПОГЛОЩЕНИЯ (ЗАКОН БУГЕРА – ЛАМБЕРТА – БЕРА)

Атом, ион или молекула, поглощая квант света, переходит в более высокое энергетическое состояние. Обычно это бывает переход с основного, невозбужденного уровня на один из более высоких. Вследствие поглощения излучения при прохождении его через слой вещества интенсивность его уменьшается и тем больше, чем выше концентрация светопоглощающего вещества. Уменьшение интенсивности света, прошедшего через раствор, характеризуется коэффициентом пропускания (или просто пропусканием) T : $T = I/I_0$, где I – интенсивность прошедшего потока, I_0 – интенсивность падающего потока.

Взятый с обратным знаком логарифм T называется **оптической плотностью A** :

$$-\lg T = -\lg I/I_0 = \lg I_0/I = A$$

Уменьшение интенсивности света при прохождении его через раствор подчиняется закону *Бугера – Ламберта – Бера*:

$$I = I_0 10^{-\varepsilon l c}, \text{ или}$$

$$I/I_0 = 10^{-l c}, \text{ или}$$

$-\lg T = A = \varepsilon l c$, где ε – молярный коэффициент поглощения, l – толщина светопоглощающего слоя, c – молярная концентрация раствора.

Оптическая плотность раствора пропорциональна произведению концентрации поглощающего свет вещества на толщину слоя раствора.

Физический смысл становится ясным, если принять $l = 1 \text{ см}$ и $c = 1 \text{ моль/л}$, тогда $A = \varepsilon$

Следовательно, молярный коэффициент поглощения равен оптической плотности одномолярного раствора при толщине слоя 1 см.

Молярный коэффициент поглощения вещества при данной длине волны зависит от природы вещества, от температуры и не зависит от концентрации и толщины слоя раствора, т.е. при определенной длине волны и температуре представляет собой постоянную для данного соединения величину и является постоянной характеристикой. Он характеризует предел обнаружения вещества фотометрическим методом. Если для ориентировочных расчетов принять, что $l = 1 \text{ см}$, $\varepsilon = 10^4$ (такого порядка ε свойствен многим окрашенным соединениям), $A_{\text{мин}} = 0,01$ (минимальная оптическая плотность, которая может быть измерена с помощью оптических приборов) то из формулы рассчитывают предел обнаружения фотометрическим методом: $C_{\text{мин}} = 0,01/10^4 = 10^{-6} \text{ моль/л}$.

Оптическая плотность раствора, содержащего несколько окрашенных веществ, обладает свойством **аддитивности**, которое иногда называют **законом**

аддитивности светопоглощения. В соответствии с этим законом поглощение света каким – либо веществом не зависит от присутствия в растворе других веществ. При наличии в растворе нескольких окрашенных веществ каждое из них будет давать свой вклад в экспериментально определяемую оптическую плотность A :

$$A = A_1 + A_2 + \dots + A_k, \text{ где}$$

A_1, A_2 , и т.д. – оптическая плотность вещества 1, вещества 2 и т.д.

При учете уравнения получаем: $A = (\epsilon c_1 + \epsilon c_2 + \dots + \epsilon c_k)$.

В соответствии с уравнением зависимость оптической плотности от концентрации графически выражается прямой линией, выходящей из начала координат. Опыт показывает, однако, что линейная зависимость наблюдается не всегда. На практике следует учитывать следующие ограничения:

1. Закон справедлив для монохроматического света (т.е. с определенной длиной волны).
2. Коэффициент зависит от показателя преломления среды, который изменяется в высококонцентрированных растворах. Если же концентрация раствора невелика, его показатель преломления остается таким же, как у чистого растворителя, и отклонения от закона не наблюдается.
3. Температура при измерениях должна оставаться постоянной.
4. Пучок света должен быть параллельным.
5. Уравнение соблюдается только для систем, в которых светопоглощающими центрами являются частицы одного сорта. Если при изменении концентрации будет изменяться природа этих частиц, вследствие кислотно-основного взаимодействия, диссоциации, полимеризации и т.д., то зависимость A от c не будет линейной. Например, при разбавлении раствора дихромата калия происходит не просто уменьшение концентрации иона дихромата, а протекают процессы химического взаимодействия:



Вместо дихромат – ионов в растворе появляются хромат- ионы, молярные коэффициенты которых различны, и поэтому зависимость оптической плотности от общей концентрации хрома в растворе не будет линейной.

Спектры поглощения

Свет поглощается раствором избирательно: при некоторых длинах волн светопоглощение происходит интенсивно, а при некоторых свет не поглощается. Интенсивно поглощаются кванты света, энергия которых равна энергии возбуждения частицы и вероятность их поглощения больше нуля. Молярный коэффициент поглощения при этих частотах (или длинах волн) достигает больших значений.

Распределение по частотам значений молярного коэффициента поглощения называется спектром поглощения

Обычно спектр поглощения выражают в виде графической зависимости оптической плотности или молярного коэффициента поглощения от частоты или длины волны падающего света. Вместо A нередко откладывают их логарифмы.

Спектр поглощения характеризуется наличием в нем определенного числа полос поглощения. Каждая полоса поглощения характеризуется максимумом поглощения ($A_{\text{макс}}$ или $\epsilon_{\text{макс}}$), длиной волны $\lambda_{\text{макс}}$ соответствующей $A_{\text{макс}}$, и шириной полосы, т.е. расстоянием между длинами волн, соответствующими $A_{\text{макс}}/2$ или $\lambda_{\text{макс}}/2$.

Спектры поглощения одного и того же вещества в координатах $A - \lambda$ имеют одинаковую форму независимо от толщины слоя раствора или концентрации вещества в растворе и характеризуются максимумом при одной и той же длине волны. Значения A снимаются непосредственно с показаний шкалы прибора, а в автоматических спектрофотометрах зависимость оптической плотности от концентрации записывается автоматически.

Основными параметрами фотометрического определения являются длина волны, при которой проводится измерение, оптическая плотность, толщина кюветы и концентрация окрашенного раствора. Оптимальные условия фотометрического определения следующие:

1. Длина волны. Для измерения светопоглощения раствора выбирают длину волны светового потока, соответствующую максимуму поглощения, для чего измеряют оптическую плотность A при разных длинах волн и строят график зависимости A от λ . Для монохроматизации светового потока в фотоэлектроколориметрах применяют набор светофильтров. Светофильтры – специальные стекла, пропускающие излучение определенного интервала длин волн (20 – 60 нм). Причем выбирают светофильтр, пропускающий излучение, т.е. минимум поглощения светофильтра должен совпадать с максимумом поглощения раствора. В спектрофотометрах для монохроматизации света используют призмы.

2. Оптимальный диапазон измерения оптической плотности. Для получения оптимальных результатов $A = 0,1 - 1,0$.

3. Уравнение Бугера-Ламберта-Бера показывает, что чем больше толщина слоя, тем больше оптическая плотность, и, следовательно, тем более чувствительным будет определение. Однако с увеличением толщины слоя больше 5 см возрастают потери на рассеяние света. Поэтому для фотометрических растворов используют кюветы с толщиной слоя 1-5 см.

4. Концентрационные условия проведения фотометрической реакции. В результате проведения фотометрической реакции исследуемый компонент переводят в окрашенное соединение. Количество образовавшегося окрашенного соединения эквивалентно количеству исследуемого раствора. Окрашенные соединения в растворе получают главным образом, в результате реакций окисления-восстановления и комплексообразования. Условия проведения фотометрической реакции должны обеспечивать полноту образования и устойчивость получающегося окрашенного соединения. Существенное влияние на это оказывает значение рН раствора. Его выбирают таким образом, чтобы при нем достигалось максимальное светопоглощение. Постоянное значение рН поддерживают с помощью буферных растворов.

Основные приемы фотометрических определений.

- 1) метод градуировочного графика
- 2) метод молярного коэффициента светопоглощения
- 3) метод добавок

Аппаратура фотометрического метода

При всем многообразии схем и конструктивных особенностей приборов в каждом из них имеется несколько основных узлов, функции которых одинаковы. Такими узлами являются: источник света, монохроматизатор света, кювета с исследуемым веществом и рецептор (приемник света). Свет от источника освещения (вольфрамовые лампы накаливания, водородные лампы или просто дневной свет) проходит через монохроматизатор (светофильтр или призма) и падает на кювету с исследуемым веществом. Интенсивность монохроматического света, прошедшего через кювету, измеряется приемником света (рецептором), в качестве которого в фотометрических приборах служит фотоэлемент, превращающий световую энергию в электрическую. Практически обычно определяют отношение интенсивностей монохроматического света, прошедшего через исследуемый раствор и через растворитель.

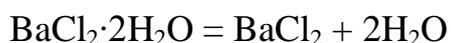
Фотометрические методы имеют высокую чувствительность, они избирательны и точны. Методы могут быть применены для анализа больших и малых содержаний, но особенно ценной их особенностью является возможность определения примесей (до 10^{-5} – $10^{-6}\%$). Это важно в аналитическом контроле загрязнений окружающей среды и решении экологических проблем. Погрешность метода 3...5%, а иногда и 0,5...1,0%.

Лабораторная работа № 1.
ОПРЕДЕЛЕНИЕ КРИСТАЛЛИЗАЦИОННОЙ ВОДЫ В
КРИСТАЛЛОГИДРАТЕ ХЛОРИДА БАРИЯ И ОПРЕДЕЛЕНИЕ
ВЛАЖНОСТИ

Цель работы: *определить влажность и содержание кристаллизационной воды в кристаллогидрате сульфата бария.*

Кристаллизационной водой называют воду, которая входит в структуру кристаллических веществ. Такие вещества, в структуру которых входит вода, называют кристаллогидратами. Содержание кристаллизационной воды отражается в химических формулах кристаллогидратов, например $\text{BaCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$, $\text{Na}_2\text{SO}_4 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$. Могут быть и более сложные кристаллогидраты, как например, оксихинолят магния — $\text{Mg}(\text{C}_9\text{H}_6\text{ON})_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$.

Кристаллогидраты могут терять кристаллизационную воду при стоянии на воздухе — выветриваться, например, $\text{Na}_2\text{SO}_4 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$, $\text{Na}_2\text{CO}_3 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$. Некоторые кристаллогидраты могут поглощать водяные пары из воздуха, например $\text{CaCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, что используют для осушения газов. Прочность связи между основным веществом и водой может быть различной, поэтому та температура, при которой теряется кристаллизационная вода, бывает не одинаковой. Кристаллогидрат $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ теряет воду при 140—150°C, $\text{Na}_2\text{CO}_3 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$ — при температуре около 270°C, а $\text{Na}_2\text{SO}_4 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$ — при температуре выше 300°C. Определение воды в кристаллогидратах основано на их способности полностью терять ее при определенной температуре. Кристаллогидрат хлорида бария полностью теряет кристаллизационную воду при 115–125 °C:



Помимо кристаллизационной воды, все вещества в той или иной степени удерживают на своей поверхности различные количества адсорбированной воды. Эта адсорбированная вода не отражается химическими формулами, ее называют **гигроскопической**. Некоторые вещества способны удерживать значительные количества воды. Содержание ее в веществах зависит не только от природы веществ, но и от содержания воды в атмосфере. Определение адсорбированной воды называют часто определением **влажности**.

Ход работы

Предварительная подготовка. Для проведения работы необходимо подготовить бюкс диаметром не менее 3 — 4 см. Его тщательно моют и споласкивают дистиллированной водой. Снаружи вытирают чистым полотенцем. На шлифе твердым простым карандашом записывают свой условный номер (или инициалы) и ставят на определенное место в

сушильный шкаф. Этого места следует придерживаться постоянно, так как это исключает возможность спутать свой бюкс с бюксами работающих рядом. Бюкс выдерживают при 115 — 125 °С около 1 часа в сушильном шкафу, при этом крышку бюкса кладут на ребро. По истечении указанного срока бюкс переносят тигельными щипцами в эксикатор, поднесенный к сушильному шкафу, закрывают крышку бюкса, затем крышку эксикатора и выдерживают бюкс в эксикаторе около 30 минут. Взвешивают бюкс на технхимических весах, затем на аналитических. Результат взвешивания с точностью до четвертого знака записывают в лабораторный журнал. Затем вновь помещают бюкс в сушильный шкаф на 25—30 мин, не забывая поставить крышку на ребро. Затем вновь охлаждают бюкс в эксикаторе и взвешивают на тех же аналитических весах, используя тот же разновес. Повторные высушивания ведут до тех пор, пока не доведут бюкс до постоянной массы. В этом случае результаты двух последних взвешиваний не должны различаться более чем на 0,0002 г. Записи в лабораторный журнал должны зафиксировать изменение массы пустого бюкса после каждого высушивания.

Расчет навески. Удаляемая или выделяемая составная часть при гравиметрических определениях имеет массу 0,01—0,1 г. В данном случае удаляемой составной частью является вода. Масса удаляемой воды может быть принята равной около 0,1 г. Один моль кристаллогидрата $\text{BaCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ выделяет 2 моля H_2O . Найдем, сколько граммов кристаллогидрата (m) выделят 0,1 г воды:

$$m \approx \frac{244 \cdot 0,1}{36} \approx 0,7$$

Если в бюксе можно распределить тонким слоем большое количество соли, то размер навески можно увеличить до 1 г и даже несколько больше. Это будет способствовать большей точности определения.

Взятие навески. На технхимических весах взвешивают пустой высушенный бюкс и добавляют около 1 г, но не менее 0,7 г хч кристаллогидрата хлорида бария. Затем бюкс с навеской взвешивают на аналитических весах. В лабораторном журнале записывают массу бюкса с навеской.

Высушивание навески. Высушивание навески проводят так же как высушивание пустого бюкса с открытой крышкой. Первый раз бюкс с навеской выдерживают в сушильном шкафу около 2 часов. Затем охлаждают в эксикаторе, не забывая при этом закрыть крышку и взвешивают, фиксируя массу бюкса в лабораторном журнале. Затем ставят бюкс с навеской в сушильный шкаф на 1 ч, охлаждают в эксикаторе, взвешивают и фиксируют массу в лабораторном журнале. Каждый раз несколько сокращая время высушивания, доводят бюкс с навеской до постоянной массы.

Массу кристаллизационной воды определяют по разности между

массой бюкса с навеской до высушивания и массой бюкса с навеской после высушивания.

Расчет результата анализа. Из полученных данных можно рассчитать содержание кристаллизационной воды в навеске β (в %), например:

0,8964 г кристаллогидрата содержали 0,1327 г H_2O

100 г β г H_2O (%)

$$\beta = \frac{0.1327 \cdot 100}{0.8964} = 14.80 \%$$

Находят теоретическое содержание воды в кристаллогидрате хлорида бария η (в %):

Молярная масса $\text{BaCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ 244,28 г/моль

Молярная масса $2\text{H}_2\text{O}$ 36,03 г/моль

244,28 г $\text{BaCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ содержат 36,03 г H_2O

100 г η г(%) .

$$\eta = \frac{36.03 \cdot 100}{244.28} = 14.75 \%$$

Разность между найденным значением и теоретическим содержанием ($\beta - \eta$) составляет абсолютную ошибку опыта:

$$14,80 - 14,75 = 0,05 \%$$

Относительную ошибку $\Delta\beta_{\text{отн}}$ (в %) находим из пропорции:

$$\begin{array}{rcl} 14.75 & - & 0.05 \\ 100 & - & \Delta\beta_{\text{отн}} \end{array}$$

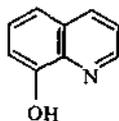
$$\Delta\beta_{\text{отн}} = \frac{0.05 \cdot 100}{14.75} = 0.34$$

Как видно из бюджета времени определение кристаллизационной воды требует значительных затрат времени. За одно занятие работу выполнить нельзя. Но данную работу можно прекратить в любой стадии. В этом случае бюкс с навеской (или без нее) закрывают крышкой и помещают в эксикатор до следующего занятия.

Определение влажности

Определение влажности проводят так же, как и определение кристаллизационной воды, но, как правило, при более низких температурах. Во многих случаях высушивание ведут при 105—110°C. Для непрочных соединений температуру снижают. Например, хлорид аммония высушивают при 80 °C, а карбамид при 65—70 °C.

Лабораторная работа № 2
ОПРЕДЕЛЕНИЕ МАГНИЯ 8-ОКСИХИНОЛИНОМ
ГРАВИМЕТРИЧЕСКИМ МЕТОДОМ



8-Оксихинолин при $\text{pH} = 9,5 \text{ — } 12,7$ количественно осаждает магний в виде желтого кристаллического осадка оксихинолината магния $\text{Mg}(\text{C}_9\text{H}_6\text{NO})_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$. Это соединение может являться гравиметрической формой, если осадок высушивать при 105°C . При высушивании при 130°C осадок теряет воду и гравиметрической формой является $\text{Mg}(\text{C}_9\text{H}_6\text{NO})_2$. При осаждении магния в растворе должны отсутствовать все элементы, кроме щелочных металлов. Гравиметрический фактор $F_{\text{Mg}} = 0,0778$ (130°C).

Реагенты

Соляная кислота, HCl , концентрированная с пл. $1,17 \text{ г/см}^3$.

8-Оксихинолин, 5 %-ный раствор в 2 М уксусной кислоте.

Аммиак, NH_3 , раствор 1:1.

Индикатор фенолфталеин, 0,1 %-ный раствор в 60 %-ном этаноле.

Выполнение определения.

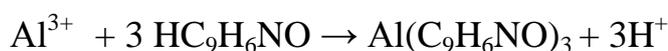
Исследуемый раствор соли магния разбавляют водой примерно до 150 мл, добавляют 5 мл HCl , 5–7 капель фенолфталеина и нагревают примерно до 80°C , добавляют 15 мл раствора 8-оксихинолина и прибавляют по каплям из бюретки при перемешивании раствор аммиака до слабого запаха (раствор окрашивается в розовый цвет). Раствор с осадком нагревают на водяной бане 30–40 мин. Затем отфильтровывают осадок в стеклянный фильтрующий тигель, промывают осадок горячей водой, пока фильтрат не станет бесцветным. Тигель с осадком высушивают в сушильном шкафу при 130°C до постоянной массы.

Лабораторная работа № 3

ОПРЕДЕЛЕНИЕ АЛЮМИНИЯ ГРАВИМЕТРИЧЕСКИМ МЕТОДОМ

При гравиметрическом определении алюминия можно осадить его раствором аммиака в виде гидроксида $\text{Al}(\text{OH})_3$ и после прокаливания получить гравиметрическую форму Al_2O_3 . Но это определение осложняется по ряду причин. Во-первых, практически невозможно полное осаждение $\text{Al}(\text{OH})_3$. Это связано с необходимостью тщательного регулирования pH раствора, поскольку $\text{Al}(\text{OH})_3$, обладая амфотерными свойствами, растворим в избытке кислот и щелочей и частично в растворе аммиака. Во-вторых, осадок $\text{Al}(\text{OH})_3$, поглощая воду, дает студенистую, труднофильтруемую форму. В-третьих, гравиметрическая форма Al_2O_3 весьма гигроскопична и требует особой осторожности при охлаждении и взвешивании прокаленного осадка. Кроме того, раствор аммиака – малоспецифичный осадитель. Поэтому этот анализ сопряжен с определенными погрешностями. В практике анализа алюминий осаждают довольно часто органическим осадителем — 8-оксихинолином.

Осаждение протекает по реакции:



Реакция осаждения сопровождается накоплением ионов H^+ , поэтому полнота осаждения зависит от pH. Практически полное осаждение достигается при pH = 5 и выше.

При осаждении используют *метод возникающих реагентов*, суть которого заключается в следующем. Диссоциация оксихинолина, как слабой органической кислоты, подавляется избытком ионов H^+ , поэтому, если к раствору, содержащему ионы Al^{3+} и подкисленному уксусной кислотой, прилить раствор 8-оксихинолина, осадок не выпадает. Нагрев полученную смесь, прибавляют раствор CH_3COONa до pH=5 (по индикатору). При этом постепенно усиливается кислотная диссоциация оксихинолина по мере подавления диссоциации уксусной кислоты. В результате образуется крупнокристаллический, хорошо-фильтрующийся и легко отмывающийся от примесей осадок. Осадок оксихинолята алюминия удобнее высушивать, а не прокалывать до Al_2O_3 , так как в гравиметрической форме $\text{Al}(\text{C}_9\text{H}_6\text{NO})_3$ содержание алюминия наименьшее. Поэтому промывание и фильтрование проводят в стеклянных фильтрующих тиглях под вакуумом. В них же осадок высушивают в сушильном шкафу при 130 °С до постоянной массы.

Ход анализа

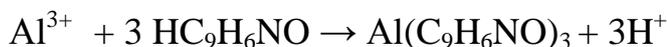
1. Расчет навески

Обычно ионы Al^{3+} определяют, осаждая 8-оксихинолином, в пробах, в которых содержание Al^{3+} не превышает 0,05 г. При анализе алюминиевых квасцов навеску рассчитывают следующим образом:

$$\begin{aligned} \text{KAl(SO}_4)_2 \cdot 12\text{H}_2\text{O} & - \text{Al} \\ 474 \text{ г/моль} & - 27 \text{ г/моль} \\ x & - 0,05 \text{ г.} \\ x = 474 \cdot 0,05 / 27 & = 0,9 (\pm 0,09) \text{ г.} \end{aligned}$$

Расчет объема осадителя

Алюминий осаждают 3%-м раствором 8-оксихинолина в 2М СН₃СООН. Расчет ведут по уравнению реакции



Принимая плотность раствора осадителя 1 г/мл, рассчитывают объем осадителя по формуле:

$$V = \frac{m_{\text{Al}} M_{\text{HC}_9\text{H}_6\text{NO}} \cdot 3 \cdot 100}{M_{\text{Al}(\text{C}_9\text{H}_6\text{NO})_3}} = \frac{0,05 \cdot 145 \cdot 3 \cdot 100}{27 \cdot 3 \cdot 1} = 27 \text{ мл.}$$

Осадитель берут с небольшим избытком (30 мл), так как большой избыток его может выпасть в осадок вместе с оксихинолятом алюминия.

Взятие и растворение навески.

В стакан вместимостью 200—250 мл отбирают рассчитанные навески соли алюминия или любых других образцов, содержащих соединения алюминия. Навески растворяют в 100 мл воды, прибавляют 2 капли метилоранжа и 2 М раствор СН₃СООН до перехода окраски из желтой в розовую. Затем раствор нагревают на водяной бане почти до кипения.

Осаждение.

К горячему раствору прибавляют рассчитанный объем 8-оксихинолина и, перемешивая, добавляют по каплям 2 М раствор СН₃СООНа или СН₃СООNH₄ до прекращения выпадения осадка. Желтая окраска раствора указывает на достаточное количество осадителя, т. е. на избыток его в растворе.

Фильтрование и промывание осадка.

Раствор с осадком выдерживают для созревания осадка на кипящей водяной бане 30 мин, а затем фильтруют через стеклянный пористый тигель (№ 3) с помощью водоструйного насоса (см. разд. 11.5). Тигель предварительно должен быть вымыт (НСl, NH₄ОН, вода), высушен при 130 °С до постоянной массы. После декантации раствора на фильтр осадок промывают небольшим количеством горячей воды, а затем холодной водой до тех пор, пока фильтрат не станет бесцветным.

Высушивание осадка

Тигель с осадком высушивают в сушильном шкафу при 120—130 °С до постоянной массы.

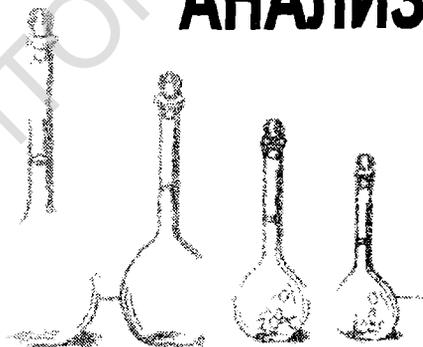
Расчет результатов анализа.

Определив массу пустого тигля и массу тигля с осадком, находят по разности массу осадка (гравиметрической формы). По массе гравиметрической формы Al(C₉H₆NO)₃ и массе анализируемой навески вычисляют массовую долю (%)

$$\text{Al в пробе: } \omega_{\text{Al}} = m_{\text{ос}} F \cdot 100 / m_{\text{п}}, \quad F = M_{\text{Al}} / M_{\text{Al}(\text{C}_9\text{H}_6\text{NO})_3} = 0,05872.$$

АНАЛИТИЧЕСКАЯ ХИМИЯ

ТИТРИМЕТРИЧЕСКИЙ АНАЛИЗ



Министерство образования Республики Беларусь

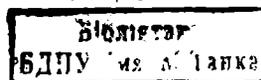
Учреждение образования
«Белорусский государственный педагогический университет
имени Максима Танка»

АНАЛИТИЧЕСКАЯ ХИМИЯ

ТИТРИМЕТРИЧЕСКИЙ АНАЛИЗ

Лабораторный практикум

Минск 2006



УДК 54(075.8)

ББК 24я73

А 64

Печатается по решению редакционно-издательского совета БГПУ,
рекомендовано секцией естественных и сельскохозяйственных наук
(протокол № 7 от 15.12.05)

Автор-составитель

преподаватель кафедры химии БГПУ *Н. В. Суханкина*

Рецензент

доктор химических наук, профессор кафедры органической химии
БНТУ *А. Э. Щербина*

Аналитическая химия. Титриметрический анализ лаборатор.
А64 практикум / авт.-сост. Н. В. Суханкина. — Мн. БГПУ, 2006. — 46 с.
ISBN 985-501-163-5.

В пособии излагается сущность титриметрического анализа, приводятся классификация методов, основные понятия и расчеты. Даются методики определения различных веществ методами кислотно-основного, комплексометрического и окислительно-восстановительного титрования.

Адресуется студентам отделения «Биология. Химия» БГПУ, преподавателям, аспирантам, всем интересующимся проблемами по курсу аналитической химии.

УДК 54(075.8)

ББК 24я73

ISBN 985-501-163-5

© Суханкина, Н. В., авт.-сост., 2006

© БГПУ, 2006

ВВЕДЕНИЕ

Аналитическая химия — наука, разрабатывающая принципиальные методы и приемы определения химического состава вещества. Включает качественный и количественный анализы. Задача качественного анализа — обнаружение отдельных компонентов анализируемого образца и идентификация соединений. Задача количественного анализа — определение количеств (концентрации или массы) компонентов. Задачи как качественного, так и количественного анализа можно решать химическими и физико-химическими методами.

Количественный химический анализ включает гравиметрические (весовые) и титриметрические (объемные) методы. Несмотря на «возраст», эти классические методы анализа не потеряли своего значения и в настоящее время. Их используют для определения больших и средних концентраций веществ, а также для приготовления эталонов, в которых содержание компонентов устанавливается с большой точностью. Они имеют достаточно высокую точность и универсальность, сравнительно просты и не требуют сложной аппаратуры. Кроме того, в отличие от физико-химических методов, при применении химических методов анализа нет необходимости в использовании стандартных образцов и градуировочных графиков.

В настоящем пособии приводятся методики проведения лабораторных работ по титриметрическим методам анализа. Операции этих методов представляют для студентов большую методическую ценность, поскольку развивают такие качества, как внимательность, аккуратность, столь необходимые в работе химика.

ТИТРИМЕТРИЧЕСКИЙ АНАЛИЗ

СУЩНОСТЬ МЕТОДА. ОСНОВНЫЕ ПОНЯТИЯ

Титриметрический (объемный) анализ — метод количественного химического анализа, основанный на измерении объема раствора реагента точно известной концентрации, затраченного на реакцию с данным количеством определяемого вещества.

Раствор реагента, имеющий точно известную концентрацию, называется *рабочим, титрованным, стандартным раствором* или *титрантом*. Титрант добавляют к раствору анализируемого вещества до тех пор, пока его количество не станет стехиометричным (то есть соответствующим уравнению реакции) количеству реагирующего с ним определяемого вещества. Этот процесс называется *титрованием*.

Момент титрования, при котором достигается стехиометрическое соотношение реагирующих веществ, называется *точкой стехиометричности*.

Точку стехиометричности можно установить различными способами:

- по изменению окраски раствора определяемого вещества или реагента;
- по изменению окраски индикатора;
- по изменению каких-либо физико-химических свойств раствора.

Экспериментально зафиксированный конец титрования называется *конечной точкой* титрования (КТТ). В идеальном случае ТС и КТТ совпадают, поскольку ТС является теоретической КТТ. Однако довольно часто на практике в силу различных причин эти точки несколько различаются. Возникают погрешности титрования.

Реакция, лежащая в основе титрования, должна отвечать следующим требованиям:

- быть строго стехиометричной;
- протекать быстро;
- протекать количественно;
- должна иметься возможность фиксирования ТС.

КЛАССИФИКАЦИЯ МЕТОДОВ. СПОСОБЫ ТИТРОВАНИЯ

Методы титриметрического анализа принято классифицировать **по характеру химической реакции**, лежащей в основе определения веществ. При этом все объемные определения можно разделить на четыре группы:

- методы кислотно-основного титрования (методы нейтрализации);

- методы осаждения;
- методы комплексообразования;
- методы окисления-восстановления.

По **способу выполнения титрования** различают:

- метод прямого титрования;
- метод обратного титрования (или титрования по остатку);
- метод замещения (титрование заместителя).

При **прямом титровании** титрант непосредственно добавляют к определяемому веществу (или наоборот). Такой способ применим только при выполнении всех требований к реакциям, перечисленным выше.

Если скорость реакции мала, не удается подобрать индикатор или наблюдаются побочные эффекты (например, потери определяемого вещества вследствие летучести), можно использовать прием **обратного титрования**. В этом случае к анализируемой пробе прибавляют определенный избыточный объем титранта, и, после завершения его взаимодействия с определяемым веществом, оттитровывают избыток титранта, не вступивший в реакцию, другим раствором известной концентрации. Разность между первоначально прибавленным объемом титранта и оставшимся непрореагировавшим избытком даст объем, израсходованный на взаимодействие с определяемым веществом.

Если реакция нестехиометрична или протекает медленно, можно использовать **титрование заместителя**. Для этого проводят стехиометрическую реакцию определяемого вещества со вспомогательным реагентом, а получающийся в эквивалентном количестве продукт оттитровывают подходящим титрантом.

Обычно при титриметрических определениях проводят несколько параллельных титрований. При этом возможны два варианта выполнения титрования: **метод пипетирования** и **метод отдельных навесок**.

В методе пипетирования навеску анализируемого вещества растворяют в мерной колбе, раствор разбавляют до метки и тщательно перемешивают. Пипеткой отбирают отдельные порции раствора, содержащие определенную (аликвотную) часть навески, и титруют их.

В методе отдельных навесок берут несколько близких по величине навесок анализируемого вещества и, растворив каждую из них в произвольном объеме растворителя, целиком титруют получаемые при этом растворы.

Метод пипетирования более быстрый и менее трудоемкий, однако менее точный, чем метод отдельных навесок.

СТАНДАРТНЫЕ РАСТВОРЫ

В титриметрических определениях необходимо знать точную концентрацию титранта. По способу приготовления различают **первичные** и **вторичные стандартные растворы**.

Первичный стандартный раствор готовят растворением точного количества чистого химического вещества известного стехиометрического состава (первичного стандарта) в определенном объеме растворителя.

Для получения **вторичного стандарта** готовят сначала раствор с концентрацией, близкой к желаемой, а затем устанавливают точную его концентрацию (стандартизируют) по подходящему первичному стандарту.

Для приготовления многих стандартных растворов можно использовать **фиксаналы**. Фиксанал представляет собой ампулу, в которой запаяно точно известное количество вещества в сухом виде или в растворе (обычно 0.1 моль). Для приготовления раствора известной концентрации ампулу разбивают, содержимое ее количественно переносят в мерную колбу подходящего объема и разбавляют водой до метки.

СПОСОБЫ ВЫРАЖЕНИЯ КОНЦЕНТРАЦИИ РАСТВОРОВ

В титриметрическом анализе необходимо знать точные значения концентраций. В общем случае **концентрация** — величина, выражающая состав системы (раствора, сплава, смеси). Это соотношение между одной из величин — числом частиц N_B , массой вещества m или его химическим количеством n — и объемом системы.

В первом случае мы имеем **числовую концентрацию** C_B :

$$C_B = \frac{N_B}{V} (M^{-3}),$$

используется **главным образом** в физических исследованиях.

Еще один способ выражения концентрации раствора — **массовая концентрация**. Она обозначается ρ^* (чтобы не путать с плотностью ρ), γ или β (в разных источниках):

$$\gamma = \frac{m_B}{V}.$$

Единицы измерения $кг/м^3$ или дольные единицы г/л.

Основным способом выражения концентрации является **молярная концентрация** или **концентрация количества вещества** — количество растворенного вещества в молях, содержащееся в 1 $дм^3$ раствора.

$$C_B = \frac{n_B}{V}$$

Единицы измерения моль/дм³, или дольные производные моль/л.

Эту единицу можно обозначить также буквой М, но ее следует ставить перед формулой растворенного в воде вещества. Например, если $c(\text{HCl}) \approx 2$ моль/л, то это можно записать в виде 2М HCl (двумолярный раствор HCl).

Раньше на практике, особенно при проведении однотипных определений часто пользовались кратной единицей — г/мл, называемой *титром* (количество граммов вещества в 1 мл раствора) или *титром по определяемому веществу* (масса определяемого вещества, с которой реагирует 1 мл стандартного раствора). До недавнего времени в количественном анализе широко использовалась **нормальная концентрация** или **молярная концентрация эквивалента** — количество моль эквивалентов растворенного вещества в 1 литре раствора. Поскольку эквивалент вещества зависит от типа реакции, то при использовании нормальной концентрации необходимо указывать фактор эквивалентности. Следует отметить, что применение эквивалентов и нормальной концентрации имеет ряд недостатков. Во-первых, для нахождения эквивалентов определяемого вещества необходимо составить уравнение реакции. Однако если это сделано, то более удобно расчеты вести непосредственно по этому уравнению, применяя молярную концентрацию. Во-вторых, для многих веществ эквивалент и фактор эквивалентности имеет различные значения при изменении условий протекания реакции (например, pH раствора). Так, для KMnO_4 значение эквивалента различно в кислой, нейтральной и щелочной средах. Вследствие этого в последнее время для расчетов предпочитают пользоваться молярной концентрацией.

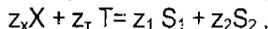
Еще один способ выражения состава раствора — **доли**. Различают три вида долей: молярная, объемная и массовая доли. **Молярная доля** — отношение количества растворенного вещества в молях к суммарному количеству всех веществ, составляющих раствор. **Объемная доля** — отношение объема вещества до его растворения к сумме объемов всех веществ до образования раствора. Наиболее часто в титриметрии рассчитывают **массовую долю** — отношение массы растворенного вещества к суммарной массе всех веществ, составляющих раствор:

$$\omega(B) = \frac{m_B}{\sum m_i}$$

Массовая доля выражает состав раствора, но не является концентрацией.

РАСЧЕТЫ В ТИТРИМЕТРИЧЕСКОМ АНАЛИЗЕ

Титриметрический анализ основан на измерении количества реагента, израсходованного на реакцию с определяемым веществом. Если определяемый компонент X взаимодействует с реагентом Т в стехиометрических отношениях, то независимо от типа протекающей реакции, можно найти количество компонента X. В общем виде реакцию, протекающую в ходе титриметрического анализа, можно представить в следующем виде:



где X — анализируемое вещество, Т — титрант, S₁ и S₂ — продукты реакции, z_x, z_T, z₁, z₂ — стехиометрические коэффициенты в уравнении реакции.

Данная реакция может представлять собой кислотно-основной процесс или процессы окисления-восстановления, комплексообразования, осаждения.

Количество титранта n_T находится по его молярной концентрации c_T и объему раствора V_T, израсходованного на титрование

$$n_T = c_T V_T$$

Используя отношение между количествами реагирующих веществ n_x и n_T и коэффициентами стехиометрии z_x и z_T

$$\frac{n_T}{n_x} = \frac{z_T}{z_x}, \text{ рассчитываем } n_x = \frac{z_x n_T}{z_T}.$$

Масса вещества X (m_x) в анализируемом растворе рассчитывается по соотношению:

$$m_x = n_x M(X), \text{ где } M(X) \text{ — молярная масса вещества X.}$$

ТЕХНИКА РАБОТЫ

Мерные колбы. Мерные колбы служат для приготовления стандартных растворов и для разбавления исследуемых растворов до определенного объема. Это плоскодонные колбы с длинным узким горлом, на котором нанесена круговая метка (рис. 1). Колбы калибруют на содержание в них определенного объема жидкости (на вливание). Объем, указанный на стенке колбы, соответствует объему жидкости (при температуре калибрования), если колба наполнена так, что нижняя часть мениска жидкости касается метки, причем доведение объема жидкости до метки должно осуществляться так, чтобы глаза наблюдателя и метка находились на одном уровне (метка сливается в прямую линию). На горле колбы над меткой не должно быть капель жидкости, внутренние стенки колбы должны быть чистыми, и жидкость должна смачивать их ровным слоем. Закрывают колбы специальными притертыми пробками.

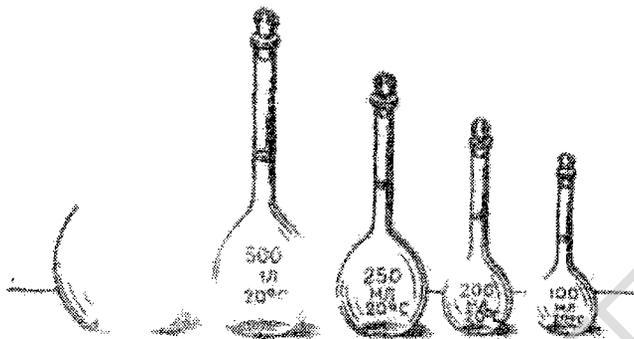


Рис. 1. Мерные колбы

Нагревать мерные колбы нельзя, иначе может произойти деформация стекла, что повлечет за собой изменение их вместимости. Мерные колбы различаются по вместимости: 25; 50; 100; 200; 250; 500 и 1000 мл. Единицей является литр (л) — объем, занимаемый 1 кг воды при 3,98°C и нормальном атмосферном давлении; тысячная доля литра — миллилитр (мл).

Бюретки. Бюретки позволяют отмерять нужные объемы жидкости и калиброваны на выливание. В зависимости от назначения бюретки бывают разных размеров и разных конструкций. Обычные лабораторные макробюретки представляют собой градуированные цилиндрические трубки с суженным концом, который снабжен специальным краном или соединен резиновой трубкой с оттянутой стеклянной трубочкой. В резиновую трубку вставляют маленький стеклянный шарик. Если слегка нажимать резинку в том месте, где помещен шарик, то между ней и шариком образуются узкие каналы, по которым жидкость вытекает из бюретки. По вместимости эти бюретки бывают разные (обычно от 10 до 100 мл). Их калибруют в миллилитрах и их десятых долях (т. е. каждое маленькое деление бюретки соответствует 0,1 мл). Нулевое деление находится в верхней части бюретки.

Перед работой бюретки следует тщательно вымыть мощными смесями и водой так, чтобы жидкость стекла с внутренних стенок ровным слоем, не оставляя капель. Перед работой бюретку нужно три раза ополоснуть раствором, который будет в нее налит, этим раствором должна быть промыта вся внутренняя поверхность, чтобы при последующем заполнении бюретки раствором он не менял свою концентрацию за счет разбавления водой, смачивающей стенки бюретки. После ополаскивания бюретки ее закрепляют строго вертикально в штативе и заполняют раствором до уровня, превышающего нулевую отметку на 2—3 см. Нужно проследить, чтобы вся бюретка целиком до самого кончика была заполнена раствором. В бюретке не должно быть пузырьков воздуха, особенно часто они возникают в сужен-

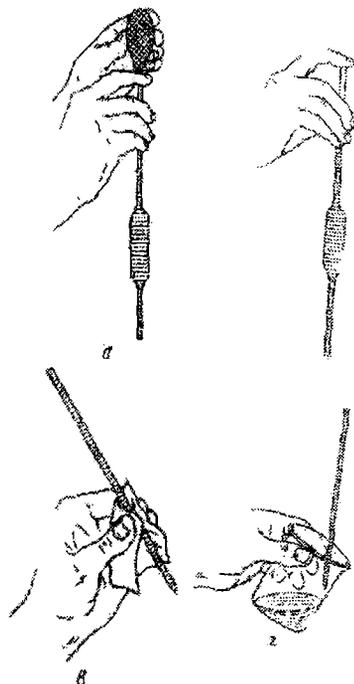
ной ее части. Для удаления пузырьков воздуха из бюреток обычно дают вытечь части раствора сильной струей, для бюреток отгибают кверху стеклянную трубочку и выпускают некоторую часть жидкости.

После этого вновь наливают раствор выше нулевой метки и устанавливают исходный нулевой уровень раствора. Поместив уровень нулевой отметки на уровень глаз, выпускают жидкость из бюретки до тех пор, пока край ее нижнего мениска не коснется отметки 0,00 мл. Если не соблюдать это правило, то неизбежна ошибка от параллакса. Для правильного установления мениска и при заполнении бюретки, и при последующих отсчетах объемов жидкости, израсходованных на титрование, удобно поместить сзади бюретки экран, который делают из плотной белой бумаги или картона (5x5 см), оклеенного белой бумагой и закрашенного наполовину черной тушью. Есть бюретки со специальным оптическим устройством, облегчающим отсчет показаний.

В процессе титрования выливать жидкость из бюретки нужно не очень быстро: после окончания титрования нужно подождать 30 с, прежде чем производить отсчет объема раствора, вылитого из бюретки. Это делается для того, чтобы жидкость, оставшаяся на стенках бюретки, успела стечь. Отсчет по бюретке проводят всегда с точностью до 0,01 мл. Перед каждым титрованием уровень раствора нужно доводить до нулевого положения, то есть пользоваться всегда одной и той же частью бюретки. Важен объем жидкости, идущей на титрование. Он должен быть и не слишком мал, и не слишком велик. Он не должен превышать вместимость бюретки и должен составлять примерно от 1/3 по 2/3 ее вместимости.

Пипетки применяются для точного отмеривания определенного объема раствора и перенесения его из одного сосуда в другой. Они бывают двух типов: градуированные (измерительные) и мерные (последние, как правило, и применяются в титриметрии). Мерные пипетки представляют собой узкие трубки с расширением в середине. В верхней узкой части находится круговая метка. Пипетки бывают разной вместимости, обычно 10; 15; 20; 25; 50 мл. Пипетки калиброваны на выливание: если заполнить пипетку до метки и вылить жидкость, ее объем будет соответствовать вместимости, указанной на пипетке, но при этом нужно строго соблюдать нижеследующие правила обращения с пипеткой.

Пипетку тщательно моют моющими смесями, заполняя ими пипетку с помощью специального приспособления (пипетатора или шприца), затем ее многократно ополаскивают сначала водопроводной, а затем дистиллированной водой. Убедившись в том, что вода смачивает внутренние стенки ровным слоем, не оставляя капель (в противном случае мытье пипетки повторяют), всю внутреннюю поверхность пипетки ополаскивают 2—3 раза тем раствором, который предполагается отбирать пипеткой. Для этого раствор наливают в сухой чистый стакан и используют его исключительно для промывания пипетки. Нельзя погружать непромытую пи-



петку в колбу с исследуемым или стандартным раствором. Ополаскивая пипетку раствором, заполняют ее каждый раз примерно на $1/3$ объема, горизонтально вращая, смачивают раствором всю внутреннюю поверхность пипетки. Затем берут пипетку большим и средним пальцами правой руки, вытирают ее внешнюю часть кусочком фильтровальной бумаги и, погружая ее нижний конец глубоко в раствор, наполняют ее раствором так, чтобы уровень жидкости в ней оказался выше метки примерно на 2 см. После этого быстро зажимают верхнее отверстие пипетки указательным пальцем и, подняв пипетку, удаляют капли раствора с внешней стороны пипетки кусочком фильтровальной бумаги. Затем слегка приоткрывают отверстие, чтобы стекла лишняя жидкость и нижний край мениска коснулся метки (при этом метка должна находиться на уровне глаз). Вновь плотно закрывают отверстие и переносят пипетку в заранее подготовленный сосуд (чаще всего в колбу для титрования).

Держа пипетку вертикально, отнимают от ее отверстия палец и дают жидкости свободно вытекать; когда вся жидкость вытечет, прикасаются кончиком пипетки к стенке сосуда и ждут 20 с, пока вытекут остатки (рис. 2). Затем вынимают пипетку и не обращают внимания на небольшое количество раствора, оставшегося в ее носике: калибрование пипеток рассчитано именно на такой способ выливания. Чтобы объем вытекающей из пипетки жидкости был постоянным (а это необходимое условие в титриметрии), нужно выливать раствор из пипетки всегда в одинаковых условиях. Выдувание оставшейся в пипетке капли раствора недопустимо, так как в этом случае невозможно добиться совпадения результатов измерения объемов.

Определение объема капли бюретки. Чистую бюретку наполняют дистиллированной водой до нулевой отметки. Выпускают из бюретки 100 капель (вода должна капать равномерно со скоростью 2—3 капли/с) и замечают на бюретке объем, отсчет которого производят не ранее чем через 30 с после выливания воды. Полученный объем делят на 100. Операцию повторяют не менее трех раз, каждый раз вычисляя объем капли с точностью до 0,01 мл. Расхождение между тремя измерениями не должно превышать 0,01 мл.

Растворы, применяемые в титриметрии

В титриметрии применяют растворы реагентов с известной концентрацией. Эти растворы называются стандартными (или титрованными). Различают первичные и вторичные стандартные растворы. Первичные стандартные растворы получают растворением точной навески реагента и разбавлением раствора до определенного объема, то есть получают раствор с точно известной концентрацией. Для приготовления таких растворов могут быть использованы только стандартные вещества, которые должны удовлетворять ряд требований: 1) быть химически чистыми; 2) строго отвечать химической формуле; 3) быть устойчивыми как в твердом виде, так и в растворе.

Техника приготовления первичных стандартных растворов.

Первичные стандартные растворы готовят в мерных колбах. Колбу тщательно моют и ополаскивают дистиллированной водой. На внутренней поверхности колбы не должно быть капель жидкости, жидкость должна смачивать стенки колбы ровным слоем. В горлышко колбы вставляют чистую сухую воронку. Взвешивают на аналитических весах чистый сухой бюкс (или весовой стаканчик), переносят его на технические весы и отвешивают рассчитанное количество стандартного вещества, после чего взвешивают бюкс с веществом на аналитических весах. Нет необходимости добиваться, чтобы взятая навеска точно отвечала рассчитанной, важно знать ее истинную величину, по которой легко определить концентрацию полученного раствора. Например, при приготовлении 1 л 0,1000 М раствора карбоната натрия вместо рассчитанного его количества 0,5299 г отвешено 0,5400 г. Молярную концентрацию полученного раствора (М) легко найти из соотношения:

$$0,1000 \cdot 0,5299$$

$$M \cdot 0,5400$$

$$M = \frac{0,5400 \cdot 0,100}{0,5299} = 0,1020.$$

Навеску вещества осторожно, не распыляя, пересыпают через воронку в колбу и очень тщательно и многократно ополаскивают водой из промывалки стенки бюкса над воронкой, после чего ополаскивают воронку и вынимают ее из горлышка колбы. Можно использовать другой способ взятия навески, называемый «взятием навески по разности». Добавляют в колбу воду (чтобы колба была заполнена примерно на 2/3 объема) и полностью растворяют вещество, перемешивая содержимое колбы плавным круговым движением. Когда все вещество перейдет в раствор, доводят объем раствора водой до метки (последний миллилитр воды нужно добавлять по каплям, держа колбу так, чтобы метка и глаза были на одном уровне). После этого колбу плотно закрывают пробкой и тщательно пере-

мешивают раствор, многократно перевертывая и встряхивая колбу (пробку следует придерживать указательным пальцем).

Вторичные стандартные растворы получают растворением многих веществ, применяемых в титриметрии. При приготовлении этих растворов нет необходимости брать точную навеску вещества, так как при всей тщательности взятия навески нельзя получить раствор с известной концентрацией. Например, щелочи всегда содержат неопределенное количество воды и карбоната, и как бы точно ни была взята навеска щелочи, получить раствор с известной концентрацией невозможно. Поэтому при приготовлении вторичных стандартных растворов навеску вещества берут на технических весах, растворяют ее и разбавляют раствор до определенного объема. Точную концентрацию вторичных стандартных растворов устанавливают титрованием с помощью подходящего первичного стандартного раствора.

Процесс определения концентрации вторичного стандартного раствора титрованием по первичному стандартному раствору (иногда и по вторичному) называется стандартизацией раствора. Стандартизация заключается в постепенном прибавлении из бюретки одного раствора к другому, находящемуся в конической колбе. Добавление раствора из бюретки проводят до изменения окраски соответствующего индикатора.

Нужно иметь в виду, что как при стандартизации растворов, так и при определении тех или иных веществ каждое титрование проводят не менее трех раз. Расхождения между титрованиями должны быть не больше 0,10 мл. Нужно помнить, что перед работой бюретки и пипетку ополаскивают растворами, которыми их наполняют.

КИСЛОТНО-ОСНОВНОЕ ТИТРОВАНИЕ

Используется для определения содержания в объектах анализа кислот, щелочей и гидролизующихся солей. В основе этих определений лежит реакция нейтрализации:



Основными рабочими растворами метода являются кислоты (чаще HCl или H₂SO₄) и щелочи (KOH или NaOH). Эти вещества не являются первичными стандартами, поэтому их точная концентрация устанавливается с помощью стандартизации.

Реакция нейтрализации не сопровождается видимыми изменениями (например, сменой окраски раствора), поэтому для фиксирования точки стехиометричности применяют индикаторы. В методе нейтрализации используются индикаторы, меняющие окраску внутри определенного интервала значений pH, называемого областью перехода индикатора. Значение pH, при котором происходит наиболее резкое изменение окраски индикатора, называется показателем титрования. Выбирая индикатор, в каждом

случае следует стремиться к тому, чтобы показатель титрования был как можно ближе к рН в точке стехиометричности, значение которого предварительно рассчитывается путем построения кривых титрования.

АЛКАЛИМЕТРИЧЕСКОЕ ТИТРОВАНИЕ

Работа № 1. Приготовление и стандартизация раствора гидроксида натрия

Гидроксид натрия не является первичным стандартом: он гигроскопичен и легко реагирует с углекислым газом воздуха, вследствие чего всегда содержит меняющиеся количества влаги и карбонатов. Поэтому сначала готовят приблизительно 0,1 М раствор (по навеске твердого NaOH), а за тем устанавливают точную концентрацию по какому-либо стандартному веществу.

В качестве первичных стандартов можно использовать щавелевую $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (х. ч.), бензойную $\text{C}_6\text{H}_5\text{COOH}$ (х. ч.), янтарную $\text{HOOC}(\text{CH}_2)_2\text{COOH}$ (х. ч.) кислоты, бифталат калия и другие вещества.

Для приготовления раствора следует пользоваться дистиллированной водой, не содержащей растворенного CO_2 (для этого воду кипятят в течение 0,5—1 часа). При хранении рабочие растворы щелочи необходимо защищать от контакта с воздухом.

Стандартизация раствора гидроксида натрия по соляной кислоте

Реагенты и оборудование:

- гидроксид натрия NaOH (кр.);
- хлороводородная кислота HCl — 0,1 М раствор, приготовленный из фиксанала;
- фенолфталеин — 0,1% спиртовой раствор.

Весы технические, бюретка, мерная колба емкостью 1000 мл, пипетки емкостью 10—20 мл, колбы для титрования, колба коническая емкостью 1000 мл, воронки.

Методика определения и расчет

Для приготовления приблизительно 0,1 М раствора NaOH отвешивают на технических весах приблизительно 4 г твердого NaOH и растворяют в конической колбе емкостью 1000 мл. Полученным раствором заполняют бюретку, предварительно хорошо очищенную, вымытую и несколько раз сполоснутую щелочью.

Отбирают пипеткой в коническую колбу 15 мл 0,1 М раствора соляной кислоты HCl, приготовленной из фиксанала, прибавляют 2–3 капли раствора фенолфталеина и титруют раствором NaOH. Заканчивают титро-

вание в тот момент, когда окраска перемешанного после прибавления последней капли NaOH раствора сохраняется в течение 30 с.

Титрование повторяют несколько раз до получения трех близко сходящихся результатов, берут среднее арифметическое и проводят расчет:

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

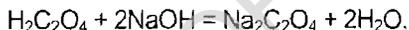
$$c(\text{NaOH}) = \frac{c(\text{HCl}) \cdot V(\text{HCl})}{V(\text{NaOH})},$$

где $c(\text{NaOH})$, $c(\text{HCl})$ — концентрации растворов щелочи и кислоты, моль/дм³, $V(\text{NaOH})$, $V(\text{HCl})$ — объемы растворов щелочи и кислоты, см³

Стандартизация раствора гидроксида натрия по щавелевой кислоте

При использовании для стандартизации раствора щелочи щавелевой кислоты $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ ее 0,1 М раствор готовят по точной навеске или из фиксанала.

Константы диссоциации щавелевой кислоты по двум ступеням относительно мало отличаются друг от друга, поэтому при титровании водных растворов кислоты раствором NaOH сразу нейтрализуются обе ее карбоксильные группы:



Раствор в точке стехиометричности имеет щелочную реакцию. Наиболее удобным индикатором в этом случае является фенолфталеин (интервал перехода окраски 8—10).

Реагенты и оборудование:

- гидроксид натрия NaOH (кр.);
- щавелевая кислота $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (кр.);
- фенолфталеин — 0,1% спиртовой раствор.

Весы технические, бюретка, мерные колбы емкостью 100, 1000 мл; пипетки емкостью 10—20 мл; колбы для титрования, колба коническая емкостью 1000 мл, воронки.

1. Метод отдельных навесок

Рассчитывают навеску щавелевой кислоты, чтобы на ее титрование расходовалось 18—20 мл 0,1 М раствора щелочи. На аналитических весах взвешивают три навески. Растворяют навеску щавелевой кислоты примерно в 20 мл дистиллированной воды, свободной от CO_2 . Прибавляют 2—3 капли фенолфталеина и титруют раствором щелочи 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 берут~~

Среднее и по уравнению реакции вычисляют молярную концентрацию раствора NaOH.

$$c(\text{NaOH}) = \frac{2 \cdot m(\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}) \cdot 1000}{M(\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}) V(\text{NaOH})}$$

где $c(\text{NaOH})$ — молярная концентрация раствора NaOH, моль/л,

$V(\text{NaOH})$ — объем раствора щелочи, израсходованный на титрование, мл,

$M(\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O})$ — молярная масса кислоты, г/моль,

$m(\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O})$ — навеска щавелевой кислоты, г.

Если расхождение значений $c(\text{NaOH})$ для трех титрований не превышает 0,2% берут среднее значение из всех результатов.

2. Метод пипетирования

При установлении молярной концентрации раствора этим методом рассчитывают навеску щавелевой кислоты, необходимую для приготовления 1000 мл 0,05 М раствора $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4$. Взвешенную на аналитических весах навеску количественно переносят в мерную колбу вместимостью 1000 мл через воронку. По окончании растворения кристаллов щавелевой кислоты раствор в колбе доводят до метки дистиллированной водой.

Если $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4$ готовится из фиксаналя, то для этого в мерную колбу, вместимостью 1000 см³, вставляют обыкновенную воронку. В торце ампулы пробивают отверстие с помощью стеклянного бойка. Ампулу переворачивают и содержимое количественно переносят в колбу через воронку. Затем ампулу тщательно промывают дистиллированной водой, переносят в мерную колбу. Объем жидкости доводят водой до метки и тщательно перемешивают раствор.

Ополаскивают пипетку стандартным раствором щавелевой кислоты, переносят 10,00 мл его в коническую колбу (выполняют 3 параллельные пробы), прибавляют 1—2 капли фенолфталеина и титруют раствором щелочи 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 берут среднее арифметическое значение и вычисляют молярную концентрацию раствора NaOH

$$c(\text{NaOH}) = \frac{2 \cdot m(\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}) V_{\text{пип}} 1000}{M(\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}) V_k V(\text{NaOH})}$$

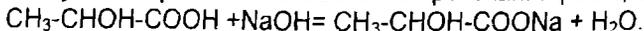
Работа № 2. Анализ молока.

Определение кислотности молока.

В качестве объекта исследования берут молоко. Присутствующая в нем молочная кислота ($\text{CH}_3\text{-CH(OH)-COOH}$) обуславливает его кислотность. В 1 литре свежего молока должно содержаться 2,88—3,24 г молочной кислоты. Максимальное содержание — 3,89 г.

Определение органических кислот проводят прямым титрованием стандартным раствором щелочи (предварительно установив его точную концентрацию).

В нашем случае титрование основано на протекании реакции:



В точке стехиометричности образуется соль слабой кислоты и сильного основания, поэтому раствор будет иметь слабощелочную реакцию. Наиболее удобным индикатором для титрования является фенолфталеин ($\text{pT}=9$).

Реагенты и оборудование:

- гидроксид натрия NaOH (кр.);
- фенолфталеин – 0,1% спиртовой раствор.

Весы технические, бюретка, мерная колба емкостью 1000 мл, пипетки емкостью 25 мл, колбы для титрования, колба коническая емкостью 1000 мл, воронки.

Методика определения и расчет

В коническую колбу отбирают 25 см³ молока, прибавляют 4 капли раствора фенолфталеина и титруют смесь стандартным раствором щелочи. Небольшими порциями при постоянном перемешивании содержимого колбы добавляют титрант до тех пор, пока появляющаяся розовая окраска не будет сохраняться хотя бы 30 секунд. Проводят 2–3 параллельных титрования и затем берут среднеарифметическое значение объема щелочи. Рассчитывают массовую концентрацию молочной кислоты в г/л:

$$\gamma(\text{CH}_3 - \text{CHON} - \text{COOH}) = \frac{M(\text{CH}_3\text{CHONCOOH}) \cdot V(\text{NaOH}) \cdot c(\text{NaOH})}{V_{\text{пил}}},$$

где $c(\text{NaOH})$ — молярная концентрация раствора NaOH, моль/л,
 $V(\text{NaOH})$ — объем раствора щелочи, израсходованный на титрование аликвоты молока, мл,
 $M(\text{CH}_3\text{-CHON-COOH})$ — молярная масса молочной кислоты, г/моль,
 $V_{\text{пил}}$ — объем аликвоты молока, мл.

Делают пробу молока на кипячение. Нагревают в пробирке несколько миллилитров молока и смотрят, свертывается оно или нет. При нагревании молочная кислота расщепляется на воду и лактиды (циклические сложные эфиры). Свертывание молока может произойти только в том случае, если в молоке содержится больше 2,07 г молочной кислоты в 1 литре молока.

Работа № 3. Определение массовой доли CaCO_3 в известняке

Реагенты и оборудование:

- гидроксид натрия NaOH (кр.);
- хлороводородная кислота HCl — 0,1 М раствор, приготовленный из фиксаля;
- фенолфталеин – 0,1% спиртовой раствор.

Весы технические, бюретка, мерная колба емкостью 1000 мл, пипетки емкостью 10—20 мл, колбы для титрования, колба коническая емкостью 1000 мл, воронки.

Методика определения и расчет

1. Приготовление стандартного 0,1 М раствора хлороводородной кислоты (из фиксаля).
2. Стандартизация 0,1 М раствора NaOH . Точную концентрацию раствора щелочи определяют стандартизацией по хлороводородной кислоте.
3. Определение массовой доли CaCO_3 методом обратного титрования.

Взвешиваем навеску CaCO_3 (приблизительно 0,03 г). Находим массу навески по разности. Отмеряем пипеткой (на 15 мл) 30 см³ 0,1 М раствора HCl , добавляем в колбу с CaCO_3 , ставим на электроплитку и доводим до кипения, растворяя CaCO_3 и добиваясь удаления CO_2 . Затем охлаждаем колбу до комнатной температуры и оттитровываем содержимое колбы стандартизованным раствором NaOH , добавляя индикатор фенолфталеин.

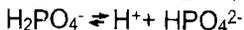
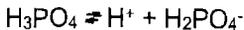
РАСЧЕТНАЯ ЧАСТЬ

- $n(\text{NaOH}) = c(\text{NaOH}) V(\text{NaOH})$
- $n(\text{HCl})_{\text{изб}} = n(\text{NaOH})$
- $n_{\text{пр}}(\text{HCl}) = n_{\text{исх}}(\text{HCl}) - n(\text{HCl})_{\text{изб}}$
- $n(\text{CaCO}_3) = 1/2 n_{\text{пр}}(\text{HCl})$
- $m(\text{CaCO}_3) = n(\text{CaCO}_3) M(\text{CaCO}_3)$
- $w(\text{CaCO}_3), \% = \frac{m(\text{CaCO}_3)}{m_{\text{нав}}} 100\%$

Работа № 4. Определение ортофосфорной кислоты в растворе

Определение ортофосфорной кислоты является одним из примеров титрования слабых многоосновных кислот стандартным раствором щелочи.

Ортофосфорная кислота – кислота трехосновная, в водном растворе она диссоциирует ступенчато:



Соответственно ступенчатой диссоциации, нейтрализация кислоты также протекает по ступеням. Так как отношение $\frac{K_{a1}}{K_{a2}} > 10^4$ и $\frac{K_{a2}}{K_{a1}} > 10^4$ то теоретически возможно ее дифференцированное титрование по всем трем ступеням. Но поскольку абсолютное значение K_{a3} очень мало, третьего скачка на кривой титрования не наблюдается, и прямым методом можно оттитровать H_3PO_4 лишь по двум первым ступеням. Первая точка стехиометричности ($pH_1=4,67$) фиксируется по индикатору метиловому оранжевому, вторая ($pH_2=9,79$) — по фенолфталеину.

Реагенты и оборудование:

- $NaOH$, 0,1 М;
- индикаторы — метиловый оранжевый и фенолфталеин;
- бюретки;
- мерная колба емкостью 50 или 100 мл;
- пипетки емкостью 10 или 20 мл;
- колбы для титрования.

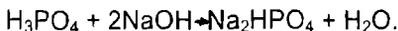
Методика определения и расчет

1 способ. Анализируемый раствор в мерной колбе доводят до метки дистиллированной водой, содержимое колбы тщательно перемешивают. Отбирают пипеткой 10 мл раствора в колбу для титрования, прибавляют одновременно 2 капли метилового оранжевого и 6 капель фенолфталеина, при этом раствор окрашивается в розовый цвет. Титруют щелочью до появления желтой окраски. Отмечают по бюретке объем раствора щелочи ($V_{1щ}$), пошедший на титрование. Не добавляя щелочи в бюретку, продолжают титрование до появления оранжевой окраски. Оранжевая окраска раствора получается при смешении желтой окраски (цвет щелочной формы метилоранжа) с розовой (цвет щелочной формы фенолфталеина), которая появляется при достижении pH, приблизительно соответствующего значению pH во второй точке стехиометричности. Замечают по бюретке объем щелочи, пошедший на титрование фосфорной кислоты в присутствии фенолфталеина (от нулевого деления) — $V_{2щ}$. При тщательной работе $V_{2щ}$ получается в два раза больше $V_{1щ}$.

В первом случае (с метилоранжем) ортофосфорная кислота титруется как одноосновная:



Во втором случае (с фенолфталеином) кислота титруется как двухосновная:



Титрование повторяют до получения трех сходящихся результатов и для расчетов берут среднее арифметическое значение.

Расчет количества вещества m (в граммах) проводят по формулам:

$$m = \frac{c_{\text{щел.}} V_{1\text{щел.}} M(\text{H}_3\text{PO}_4) V_{\text{к}}}{V_{\text{пип}} 1000} \quad (\text{в присутствии метилового оранжевого}) \quad (1),$$

$$m = \frac{c_{\text{щел.}} V_{2\text{щел.}} M(\text{H}_3\text{PO}_4) V_{\text{к}}}{2 V_{\text{пип}} 1000} \quad (\text{в присутствии фенолфталеина}) \quad (2),$$

где $c_{\text{щел.}}$ — молярная концентрация щелочи, моль/л;

$V_{1\text{щел.}}$ — объем щелочи, затраченный на титрование аликвоты в присутствии метилового оранжевого, мл;

$V_{2\text{щел.}}$ — объем щелочи, затраченный на титрование аликвоты в присутствии фенолфталеина, мл;

$M(\text{H}_3\text{PO}_4)$ — молярная масса фосфорной кислоты, г/моль;

$V_{\text{пип}}$ — объем пипетки, мл;

$V_{\text{к}}$ — объем мерной колбы, мл.

2 способ. В бюретку наливают стандартный раствор гидроксида натрия. Для титрования H_3PO_4 до H_2PO_4^- отбирают пипеткой 10,00 мл анализируемого раствора фосфорной кислоты, прибавляют 10 мл дистиллированной воды, 1 каплю метилового оранжевого и титруют раствором гидроксида натрия до изменения окраски раствора из розовой в чисто желтую. Титрование проводят в присутствии свидетеля. В качестве свидетеля применяют 0,033 М раствор NaH_2PO_4 . Для приготовления свидетеля в коническую колбу отбирают мерным цилиндром 30 мл раствора NaH_2PO_4 и прибавляют 1 каплю метилового оранжевого.

Для титрования H_3PO_4 до HPO_4^{2-} отбирают пипеткой 10,0 мл анализируемого раствора фосфорной кислоты, прибавляют 10 капель фенолфталеина и титруют раствором гидроксида натрия до изменения окраски индикатора.

Расчет проводят аналогично, согласно формулам (1) и (2).

Работа № 5. Определение аммиака в солях аммония формальдегидным методом

С помощью метода кислотно-основного титрования можно определить содержание аммиака в солях аммония. Прямое титрование невозможно из-за отсутствия скачка на кривой титрования, поэтому для таких определений применяют косвенные методы, например, метод замещения.

В этом случае к раствору соли аммония прибавляют раствор формальдегида НСОН (формалин). Протекает реакция



в результате которой образуются уротропин (или гексаметилентетрамин) $(\text{CH}_2)_6\text{N}_4$ и кислота.

Поскольку количество получающейся кислоты стехиометрично взятому количеству соли аммония, то, оттитровав ее раствором NaOH , можно рас-

считать содержание соли, а следовательно, и NH_3 в анализируемом образце.

Обычно формальдегид содержит кислые примеси, например, муравьиную кислоту, поэтому прежде чем проводить определение, раствор формальдегида необходимо нейтрализовать щелочью. В противном случае на титрование пробы будет израсходован завышенный объем щелочи и результат определения будет неверным.

Реагенты и оборудование:

- NaOH , 0,1 М, раствор;
- формальдегид, 20 % раствор;
- индикатор — фенолфталеин;
- бюретки;
- мерная колба емкостью 100 мл;
- пипетка емкостью 20 мл;
- колбы для титрования.

Методика определения и расчет

Раствор соли аммония разбавляют в мерной колбе до метки дистиллированной водой.

В колбу для титрования из бюретки отбирают 10 мл 20 % раствора формальдегида и прибавляют 2 капли фенолфталеина, нейтрализуют формальдегид стандартным раствором NaOH (из бюретки) до слабозимой окраски. После этого устанавливают уровень раствора щелочи в бюретке на нуле.

К нейтрализованному раствору формальдегида прибавляют пипеткой 20 мл раствора соли аммония и дают постоять 1—2 минуты для более полного протекания реакции. Выделившуюся кислоту титруют 0,1 М раствором NaOH в присутствии фенолфталеина до порозовения раствора от прибавления последней капли NaOH . Окраска должна сохраняться в течение 30 с.

Массу аммиака (в граммах) вычисляют по формуле:

$$m_{\text{NH}_3} = \frac{c_{\text{щел.}} V_{\text{щел.}} M(\text{NH}_3) V_{\text{к}}}{V_{\text{мл}} 1000},$$

где $c_{\text{щел}}$ — молярная концентрация щелочи, моль/л;

V_{NaOH} — объем раствора NaOH , затраченный на титрование, мл;

$M(\text{NH}_3)$ — молярная масса аммиака, г/моль;

$V_{\text{к}}$ — объем мерной колбы, мл;

$V_{\text{пип}}$ — объем пипетки, мл.

Работа № 6. Приготовление и стандартизация 0,1 М раствора хлороводородной кислоты (HCl)

Сущность работы

Стандартизация раствора хлороводородной кислоты методом отдельных навесок основана на титровании точной навески буры раствором кислоты в присутствии метилового оранжевого:



Стандартный раствор хлороводородной кислоты готовят разбавлением концентрированного раствора HCl.

Реактивы, посуда

Хлороводородная кислота (HCl) — концентрированная. Тетраборат натрия $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7$ (кр.). Метилловый оранжевый — 0,1% раствор.

Колба мерная вместимостью 500 мл. Бюретка вместимостью 25 мл. Цилиндр мерный вместимостью 10 мл. Колба коническая вместимостью 250—300 мл. Весовой стаканчик.

Выполнение работы

Рассчитывают объем концентрированной хлороводородной кислоты (HCl) плотностью 1,17 г/см³, необходимый для приготовления 500 мл 0,1 М раствора. Рассчитанный объем кислоты (4,5—4,6 мл) переносят в мерную колбу вместимостью 500 мл, ополаскивают мерный цилиндр 2—3 раза дистиллированной водой, сливая промывную жидкость в ту же колбу. Разбавляют раствор водой до метки и тщательно перемешивают.

Для определения точной концентрации кислоты используют тетраборат натрия $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$ (буру), карбонат натрия и другие вещества.

Расчет навески буры на одно титрование (расход кислоты — 20 мл) проводят по уравнению реакции (1):

$$\begin{aligned} m(\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7 \cdot 10\text{H}_2\text{O}) &= [c(\text{HCl})V(\text{HCl})/1000] \cdot M(\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7 \cdot 10\text{H}_2\text{O})/2 = \\ &= (0,1 \cdot 20)/1000 \cdot 381,4/2 = 0,38 \text{ г}. \end{aligned}$$

Методом отсыпания взвешивают несколько точных навесок буры (0,38 ± 0,04 г) в конические колбы для титрования.

В каждую колбу приливают приблизительно по 20 мл дистиллированной воды, перемешивают до растворения всех кристаллов буры и вводят 1—2 капли индикатора метилового оранжевого.

Бюретку ополаскивают 2—3 раза несколькими миллилитрами (2—3 мл) приготовленного раствора кислоты, заполняют и, установив уровень кислоты в бюретке на нуле, приступают к титрованию. Кислоту до бавляют сначала быстро (до 15 мл), все время, перемешивая круговыми движениями содержимое колбы, а затем по каплям до перехода окраски от желтой к оранжевой. Делают отсчет объема кислоты, затраченного на титрование (с точностью до сотых долей миллилитра), и записывают в журнал. Для титрования второй навески буры снова доливают кислоту и

бюретку, устанавливают уровень раствора на нулевом делении и титруют вторую навеску, а затем третью. Рассчитывают молярную концентрацию раствора хлороводородной кислоты для каждой навески по формуле:

$$C(\text{HCl}) = \frac{m(\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7 \cdot 10\text{H}_2\text{O}) \cdot 1000 \cdot 2}{M(\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7 \cdot 10\text{H}_2\text{O})V(\text{HCl})}$$

Если расхождение между отдельными определениями не превышает 0,2—0,3 %, берут среднее значение молярной концентрации HCl из трех результатов.

Работа № 7. Определение карбонатной жесткости воды

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:

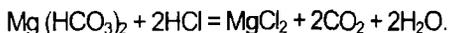
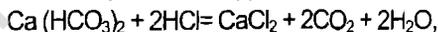


поэтому карбонатную жесткость называют также **устранимой** или **временной**.

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 принято выражать количеством миллимоль солей кальция и магния, содержащихся в 1 л воды. (Практически при этом указывают молярную концентрацию раствора солей, умноженную на 1000).

Карбонатную жесткость определяют титрованием определенного объема воды рабочим раствором соляной кислоты с метиловым оранжевым. Химизм процесса выражается уравнениями:



Ход определения

В коническую колбу отмеряют пипеткой 100,0 мл анализируемой воды, прибавляют 2—3 капли метилового оранжевого и титруют рабочим раствором соляной кислоты до перехода желтой окраски индикатора в бледно-розовую. Повторяют титрование 2—3 раза и из сходящихся отсчетов берут среднее. Удобно выполнять титрование со «свидетелем».

Чтобы вычислить карбонатную жесткость в моль/л воды, находят молярную концентрацию раствора солей и умножают ее на 1000:

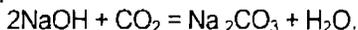
$$Ж(\text{карбон.}) = (V_{\text{HCl}} C_{\text{HCl}} / V_{\text{H}_2\text{O}}) 1000.$$

Допустим, что на титрование 100 мл воды пошло в среднем 12,25 мл 0,1016 М раствора соляной кислоты. Тогда

$$Ж(\text{карбон.}) = (12,25 \cdot 0,1016 / 100) 1000 = 12,45 \text{ ммоль/л.}$$

Работа № 8. Определение NaOH и Na₂CO₃ при совместном присутствии

Как известно, твердые щелочи поглощают из воздуха CO₂, превращаясь в соответствующие карбонаты:

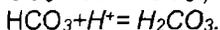
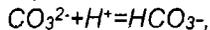


Вследствие этого раствор гидроксида натрия всегда содержит примесь Na₂CO₃. В некоторых случаях необходимо знать содержание NaOH и Na₂CO₃ при их совместном присутствии в растворе.

Определение содержания NaOH и Na₂CO₃ в их смеси может быть выполнено двумя методами, основанными на различных принципах.

1. Метод фиксирования двух точек стехиометричности

При титровании раствора Na₂CO₃ раствором HCl протекают следующие реакции:



Первую точку стехиометричности (pH₁=8,34) можно зафиксировать, используя индикатор фенолфталеин. Значение pH во второй точке стехиометричности (pH₂=4) совпадает с показателем титрования метилового оранжевого.

Следовательно, в присутствии фенолфталеина оттитровывается лишь половина Na₂CO₃, в присутствии метилового оранжевого — весь Na₂CO₃. С фенолфталеином оттитрована вся щелочь и половина Na₂CO₃, с метиловым оранжевым — вся щелочь и весь карбонат натрия. Результаты титрования исследуемого раствора с этими двумя индикаторами позволяют вычислить содержание NaOH и Na₂CO₃.

Реагенты и оборудование:

- HCl 0,1 М, раствор;
- индикаторы — фенолфталеин;
- бюретки;
- мерная колба (100 мл);
- пипетки;
- колбы для титрования.

Методика определения и расчет

Анализируемую смесь NaOH и Na₂CO₃ помещают в мерную колбу, разбавляют до метки дистиллированной водой, не содержащей CO₂, и тщательно перемешивают. Отмеривают пипеткой 20 мл полученного раствора и, прибавив к

нему 2 капли раствора фенолфталеина, титруют стандартным 0,1 М раствором HCl до исчезновения пурпурной окраски раствора от одной капли титранта.

Объем кислоты, затраченный на это титрование, записывают

Затем прибавляют к анализируемому раствору 4 капли метилового оранжевого (при этом раствор окрасится в желтый цвет) и продолжают титрование до появления неисчезающей розовой окраски. Снова делают отчет по бюретке.

Точное титрование повторяют 3 раза и из полученных результатов находят среднее.

Для проведения расчета введем обозначения:

- C_{HCl} — молярная концентрация раствора кислоты, моль/л;
- V_{1HCl} — объем раствора кислоты, затраченный на титрование, мл;
- V_{2HCl} — общий объем раствора кислоты, затраченный на титрование, мл;
- V_k — объем мерной колбы, мл;
- $V_{пип}$ — объем пипетки, мл;
- $M(NaOH)$ и $M(Na_2CO_3)$ — молярные массы NaOH и Na_2CO_3 г/моль;
- Следовательно, $(V_{2HCl} - V_{1HCl})$ — объем раствора кислоты, затраченный на титрование половины Na_2CO_3 ;
- $2(V_{2HCl} - V_{1HCl})$ — объем раствора кислоты, затраченный на титрование всего Na_2CO_3 ;
- $[V_{2HCl} - 2(V_{2HCl} - V_{1HCl})]$ — объем раствора кислоты, затраченный на титрование NaOH.

Молярная концентрация анализируемого раствора относительно Na_2CO_3 и NaOH рассчитывается из соотношений:

$$C_{Na_2CO_3} = \frac{C_{HCl} 2[V_{2HCl} - V_{1HCl}]}{V_{пип}}$$

$$C_{NaOH} = \frac{C_{HCl} [V_{2HCl} - 2(V_{2HCl} - V_{1HCl})]}{V_{пип}}$$

Тогда количество Na_2CO_3 ($m_{Na_2CO_3}$) и NaOH (m_{NaOH}) в объеме мерной колбы (в граммах) составит соответственно:

$$m_{Na_2CO_3} = \frac{C_{Na_2CO_3} M(Na_2CO_3) V_k}{1000}$$

$$m_{NaOH} = \frac{C_{NaOH} M(NaOH) V_k}{1000}$$

2. Метод с применением осаждения CO_3^{2-} -ионов

Одну порцию исследуемого раствора титруют стандартным раствором HCl с метиловым оранжевым, а в другой предварительно осаждают CO_3^{2-} -ионы, прибавляя раствор $BaCl_2$. Затем, не отфильтровав осадок $BaCO_3$, титруют эту порцию раствора с фенолфталеином. Первое титрование дает объ-

ем титранта ($V_{1\text{HCl}}$), затраченный на нейтрализацию суммы Na_2CO_3 и NaOH , второе титрование — объем стандартного раствора ($V_{2\text{HCl}}$), израсходованный на титрование только NaOH . Разность ($V_{2\text{HCl}} - V_{1\text{HCl}}$) дает объем раствора кислоты, затраченный на нейтрализацию Na_2CO_3 . Этот метод более точен, чем предыдущий.

Реагенты и оборудование:

- HCl 0,1 М раствор;
- индикаторы — фенолфталеин;
- бюретки;
- мерная колба (100 мл);
- пипетки;
- колбы для титрования;
- BaCl_2 , 0,1 М раствор.

Методика определения и расчет

Раствор, содержащий смесь NaOH и Na_2CO_3 , разбавляют в мерной колбе до метки дистиллированной водой, не содержащей CO_2 , и тщательно перемешивают. Отмеривают пипеткой аликвотную часть раствора (10—20 мл) и, прибавив к нему 1—2 капли раствора метилового оранжевого, титруют стандартным 0,1 М раствором HCl . Точное титрование повторяют 3 раза и из полученных результатов находят среднее. Затем, отмерив пипеткой 10—20 мл раствора, прибавляют к нему 8—10 мл 1 М BaCl_2 и 8—10 капель фенолфталеина. Не отфильтровывая осадок BaCO_3 , оттитровывают стандартным 0,1 М раствором HCl , осторожно перемешивая его, до исчезновения пурпурной окраски раствора от одной капли титранта. Точное титрование повторяют 3 раза и из полученных результатов находят среднее.

Тогда содержание Na_2CO_3 ($m_{\text{Na}_2\text{CO}_3}$) и NaOH (m_{NaOH}) в объеме мерной колбы (в граммах) составит соответственно:

$$m_{\text{Na}_2\text{CO}_3} = \frac{C_{\text{HCl}} (V_{2\text{HCl}} - V_{1\text{HCl}}) M(\text{Na}_2\text{CO}_3) V_k}{1000 V_{\text{пит}}}$$

$$m_{\text{NaOH}} = \frac{C_{\text{HCl}} V_{2\text{HCl}} M(\text{NaOH}) V_k}{1000 V_{\text{пит}}}$$

КОМПЛЕКСОМЕТРИЧЕСКОЕ ТИТРОВАНИЕ

Комплексометрия основана на реакциях образования комплексов. Из множества реакций с участием неорганических (монодентатных) лигандов в титриметрии применяют реакции образования галогенидов ртути (II), фторидов алюминия, циркония, тория и цианидов некоторых тяжелых металлов (Ni , Co , Zn). На образовании этих комплексов основаны методы меркуриметрии, фторидометрии и цианидометрии.

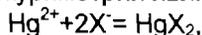
Реакции комплексообразования с участием органических (полиидентатных) лигандов используются в методе, получившем название комплексонометрии (хелатометрии).

Точка стехиометричности фиксируется с помощью индикаторов, химически взаимодействующих с избытком титранта (например, в меркуриметрии) или с помощью металлохромных индикаторов (в хелатометрии).

Титрование проводят прямым методом и косвенными, используя обратное или вытеснительное титрование.

МЕРКУРИМЕТРИЯ

Основной реакцией в меркуриметрии является реакция



где X^- Cl^- , Br^- , SCN^- и некоторые другие ионы.

В результате образуются малодиссоциированные соединения ртути (II).

Наиболее часто применяемым титрантом в методе меркуриметрии является раствор нитрата ртути $\text{Hg}(\text{NO}_3)_2$, точную концентрацию которого устанавливают по титрованному раствору NaCl .

В качестве индикатора используют пентацианонитрозоферрат натрия (нитропруссид натрия) $\text{Na}_2[\text{Fe}(\text{CN})_5\text{NO}]$ или дифенилкарбазон.

Нитропруссид натрия образует с ионами $\text{Hg}(\text{II})$ белый мелкокристаллический осадок $\text{Hg}[\text{Fe}(\text{CN})_5\text{NO}]$, точку стехиометричности устанавливают по появлению исчезающей белой мути в растворе. Титрование с дифенилкарбазоном проводят до появления сине-фиолетовой окраски раствора.

Определение анионов можно проводить методом прямого титрования в кислой среде. Одним из наиболее важных практических применений меркуриметрии является определение хлорид-иона в природных и сточных водах, а также анализ органических соединений на содержание хлора, анализ биологических жидкостей, медицинских проб и других объектов на содержание галогенидов, тиоцианатов и цианидов различных металлов.

Прямые меркуриметрические определения хлорид- и бромид-ионов выполняются с погрешностью, не превышающей 0,1%; погрешность других меркуриметрических методов составляет 0,3—0,5%.

Работа № 9. Приготовление и стандартизация раствора нитрата ртути (II)

Нитрат ртути (II) гигроскопичен, поэтому нельзя приготовить стандартный раствор по точной навеске этого вещества. Обычно сначала готовят раствор нитрата ртути приблизительно требуемой концентрации, а затем стандартизируют его по 0,1 М раствору NaCl .

Реагенты и оборудование:

- $\text{Hg}(\text{NO}_3)_2 \cdot 1/2 \text{H}_2\text{O}$ твердый;

- HNO_3 , 6 М раствор;
- NaCl , 0,1 М раствор;
- индикаторы — нитропруссид натрия (10% раствор) или дифенилкарбазон (1—2% спиртовой раствор);
- технические весы;
- воронка;
- мерная колба емкостью 1 л;
- бюретка;
- пипетки емкостью 10 и 20 мл;
- колбы для титрования.

Методика определения и расчет

Отвешивают в бюксе на технических весах 17 г $\text{Hg}(\text{NO}_3)_2 \cdot 1/2 \text{H}_2\text{O}$. Навеску переносят в мерную колбу емкостью 1 л, добавляют 20 мл 6 М раствора HNO_3 (для предупреждения гидролиза соли ртути) и немного воды. Когда соль полностью растворится, доводят объем раствора до метки водой и хорошо перемешивают. Получают приблизительно 0,05 М раствор $\text{Hg}(\text{NO}_3)_2$. Заполняют этим раствором бюретку.

В колбу для титрования отбирают пипеткой 10—20 мл 0,1 М раствора NaCl , добавляют 6 капель раствора нитропруссид натрия (или 1 мл раствора дифенилкарбазона) и титруют раствором $\text{Hg}(\text{NO}_3)_2$ до появления не исчезающей белой мути от образования нитропруссид ртути (или до появления не исчезающей сине-фиолетовой окраски раствора). Титрование проводят до получения трех сходящихся результатов. Для расчета находят среднее. Расчет проводят по формуле:

$$C_{\text{Hg}(\text{NO}_3)_2} = \frac{C_{\text{NaCl}} V_{\text{NaCl}}}{2 V_{\text{Hg}(\text{NO}_3)_2}}$$

где $C_{\text{Hg}(\text{NO}_3)_2}$, C_{NaCl} — молярные концентрации NaCl и $\text{Hg}(\text{NO}_3)_2$ соответственно, моль/л;

V_{NaCl} — объем раствора NaCl , взятый для титрования, мл;

$V_{\text{Hg}(\text{NO}_3)_2}$ — объем раствора $\text{Hg}(\text{NO}_3)_2$, затраченный на титрование, мл.

Работа № 10. Определение хлорид-ионов в воде

Определение хлорид-ионов меркуриметрическим методом основано на том же принципе, что и стандартизация раствора нитрата ртути (II) по хлориду натрия. При добавлении раствора нитрата ртути (II) к раствору хлорида ионы Hg^{2+} образуют слабодиссоциирующие комплексы с хлорид-ионами: HgCl_4^{2-} , HgCl_3^- , HgCl_2 и HgCl^+ . Наиболее устойчивый из них HgCl_2 , и как только хлорид в растворе превращается в это соединение, резко возрастает концентрация свободных ионов Hg^{2+} , которые можно обнаружить с помощью подходящего индикатора.

Суммарную реакцию можно записать в следующем виде:



Реагенты и оборудование:

- $\text{Hg}(\text{NO}_3)_2$, 0,05 М раствор;
- HNO_3 , 2 М раствор;
- индикаторы — нитропруссид натрия (10% раствор) или дифенилкарбазон (1—2% спиртовой раствор);
- бюретка;
- Пипетки емкостью 10, 20 и 100 мл;
- Колбы для титрования.

Методика определения и расчет

Отбирают в колбу для титрования 100 мл анализируемой воды, прибавляют 10 мл 2 М раствора HNO_3 и 6 капель раствора нитропруссид натрия (или 1 мл раствора дифенилкарбазона). Титруют полученную смесь 0,05 М раствором нитрата ртути (II) до появления не исчезающей белой мути (или до появления не исчезающей сине-фиолетовой окраски раствора). Титрование проводят до получения трех сходящихся результатов, для расчета берут среднее.

Расчет проводят по формуле:

$$m_{\text{Cl}^-} = \frac{2 \cdot C_{\text{Hg}(\text{NO}_3)_2} \cdot V_{\text{Hg}(\text{NO}_3)_2} \cdot M(\text{Cl}^-)}{1000},$$

где m_{Cl^-} — содержание хлорид-иона в 100 мл воды г/100 мл;

$C_{\text{Hg}(\text{NO}_3)_2}$ — молярная концентрация раствора $\text{Hg}(\text{NO}_3)_2$ моль/л;

$V_{\text{Hg}(\text{NO}_3)_2}$ — объем раствора $\text{Hg}(\text{NO}_3)_2$, затраченный на титрование, мл;

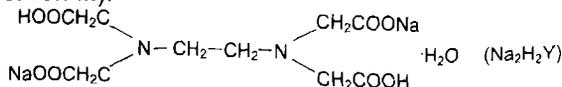
$M(\text{Cl}^-)$ — молярная масса хлорида, г/моль.

КОМПЛЕКСОМЕТРИЯ (ХЕЛАТОМЕТРИЯ)

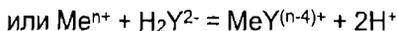
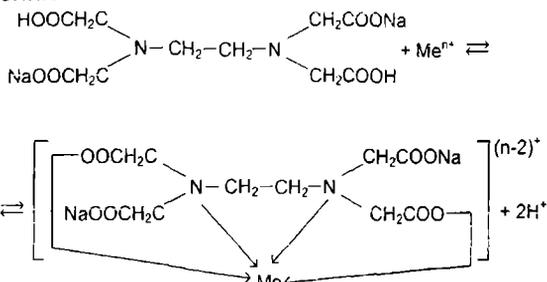
Комплексометрией (хелатометрией) называют методы титрования с участием полидентантных органических лигандов (комплексонов).

Комплексонами, в частности, являются полиаминокарбоновые кислоты. Преимуществом этих реагентов является то, что со многими ионами металлов они образуют прочные растворимые комплексы, в которых отношение металла к лиганду равно 1:1.

В титриметрическом анализе особенно широко используется один из представителей класса комплексонов — двунариевая соль этилендиаминтетрауксусной кислоты (ЭДТА), известная под торговым названием трилон Б (комплексон III):



Реакция взаимодействия различных катионов с ЭДТА в растворе протекает по уравнению:



Металл замещает ионы водорода карбоксильных групп и связывается одновременно координационной связью с атомами азота. Независимо от заряда катиона в реакции комплексообразования принимает участие один анион H_2Y^{2-} и происходит выделение двух ионов водорода.

Полнота протекания реакции комплексообразования, как можно видеть из уравнения реакции, зависит от pH раствора. Катионы, образующие сравнительно малоустойчивые комплексы (Mg^{2+} , Ca^{2+}), можно оттитровать лишь в щелочной среде. Катионы, образующие с ЭДТА очень устойчивые комплексы (например, Fe^{3+}), могут быть оттитрованы в довольно кислом растворе.

Для установления точки сехиометричности в комплексонометрии применяются так называемые металлоиндикаторы. Металлоиндикаторы – органические красители, образующие с ионами металлов окрашенные комплексные соединения, менее прочные, чем комплексы этих металлов с комплексоном.

В точке стехиометричности происходит полное разрушение комплекса металла с индикатором, и раствор приобретает окраску самого индикатора (комплексы металлов с комплексонами в большинстве случаев бесцветны).

Работа № 11. Приготовление и стандартизация раствора трилона Б

Стандартный раствор трилона Б готовят по точной навеске вещества растворением соли $\text{Na}_2\text{H}_2\text{Y} \cdot 2\text{H}_2\text{O}$. Для приготовления 1 л раствора (0,05 М) необходимо: взять 18,61 г трилона Б (либо готовится из фиксанала).

Точку стехиометричности фиксируют с помощью эриохром черного Т

Реагенты и оборудование:

- $\text{Na}_2\text{H}_2\text{Y} \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, твердый;
- MgSO_4 или ZnSO_4 , 0,05 М раствор;
- аммиачный буферный раствор (pH = 10);
- индикатор — эриохром черный Т твердый (смесь с NaCl в соотношении 1:100);
- технические весы;

- мерная колба емкостью 1 л;
- бюретка;
- пипетки емкостью 10, 20 мл;
- колбы для титрования.

Методика определения и расчет

Взвешивают 18,61 г препарата $\text{Na}_2\text{H}_2\text{Y} \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, переносят в мерную колбу емкостью 1 л, растворяют в дистиллированной воде, доводят раствор до метки. Заполняют полученным раствором бюретку.

Пипеткой отбирают 10—20 мл стандартного 0,05 М раствора MgSO_4 (или ZnSO_4) и помещают в колбу для титрования. Прибавляют 10 мл аммиачного буферного раствора ($\text{pH} = 10$) и на кончике шпателя немного индикатора эриохром черного Т. Раствор окрашивается в винно-красный цвет. Разбавляют раствор дистиллированной водой до объема приблизительно 50 мл и титруют раствором трилона Б до перехода окраски из винно-красной в четко синюю. В конце титрования прибавляют раствор трилона Б по одной капле, чтобы красноватый оттенок окраски исчез. Если возникло сомнение, следует ли закончить титрование, делают отсчет и добавляют еще одну каплю раствора. Если при этом окраска изменится, титрование еще не закончено.

Титрование повторяют до получения трех сходящихся результатов и для расчета берут среднее.

Расчет проводят по формуле: $C_{\text{тр.Б}} \cdot V_{\text{тр.Б}} = C_{\text{MgSO}_4} \cdot V_{\text{MgSO}_4}$, где $C_{\text{тр.Б}}$ и C_{MgSO_4} — молярные концентрации растворов трилона Б и MgSO_4 соответственно, моль/л; V_{MgSO_4} — объем раствора MgSO_4 , взятый для титрования, мл; $V_{\text{тр.Б}}$ — объем раствора трилона Б, затраченный на титрование, мл.

Работа № 12. Определение кальция и магния при совместном присутствии

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

Метод пригоден для определения жесткости воды. Следы тяжелых металлов титруются совместно с кальцием и магнием: поэтому их маскируют перед титрованием цианидом калия или осаждают сульфидом натрия либо диэтилдитиокарбаминатом натрия. Практически все ионы, прису-

тствующие в воде, можно замаскировать цианидом калия и триэтаноламином; не маскируются щелочные металлы, кальций и магний.

Реагенты:

- ЭДТА, 0,0500 М стандартный раствор;
- аммиачный буферный раствор с $pH=10$ (67 г NH_4Cl и 570 мл 25% NH_3 в 1 л раствора);
- $NaOH$ или KOH , 2 М растворы.

Металлоиндикаторы: эриохромовый черный Т; мурексид; флуорексон; кальцион (смеси с хлоридом натрия в соотношении 1:100).

Выполнение определения

1. Определение суммы кальция и магния

Отбирают пипеткой 10,00 мл анализируемого раствора из мерной колбы вместимостью 100 мл в коническую колбу для титрования вместимостью 100 мл, прибавляют 2—3 мл буферного раствора с $pH=10$, 15 мл воды, перемешивают и прибавляют на кончике шпателя 20—30 мг смеси эриохромового черного Т и хлорида натрия. Перемешивают до полного растворения индикаторной смеси и титруют раствором ЭДТА до изменения окраски раствора из винно-красной в голубую. На титрование суммы кальция и магния идет объем раствора ЭДТА, равный $V'_{эдта}$.

2. Определение кальция

Отбирают пипеткой 10,00 мл анализируемого раствора в коническую колбу вместимостью 100 мл, прибавляют 2—3 мл раствора $NaOH$ или KOH , вводят 20—30 мг индикаторной смеси мурексида, флуорексона или кальциона с хлоридом натрия и титруют раствором ЭДТА до изменения окраски раствора от одной капли раствора ЭДТА. Отмечают объем раствора ЭДТА ($V'_{эдта}$), взятого на титрование.

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

$$m_{Ca^{2+}} = \frac{C_{эдта} \cdot V'_{эдта} \cdot M(Ca^{2+}) \cdot V_k}{1000 V_{пип}}$$

3. Определение магния

Объем титранта, израсходованный на титрование магния, вычисляют по разности объемов ЭДТА, пошедшей на титрование при $pH=10$ $V'_{эдта}$ и при $pH=12$ ($V''_{эдта}$).

$$m_{Mg^{2+}} = \frac{C_{эдта} (V''_{эдта} - V'_{эдта}) \cdot M(Mg^{2+}) \cdot V_k}{1000 V_{пип}}$$

Работа № 13. Определение железа (III)

Определение основано на образовании устойчивого комплексного соединения Fe (III) с ЭДТА ($\lg \beta = 24,23$). Титрование проводят в кислой среде в присутствии специфического для железа металлохромного индикатора — сульфосалициловой кислоты, которая образует при pH 2—3 моносульфосалицилат железа $[\text{FeSSal}]^+$, имеющий фиолетово-розовую окраску.

Реагенты и оборудование:

- ЭДТА, 0,05 М раствор;
- H_2O_2 , 3% раствор;
- аммиак, 25% раствор;
- HCl: 4 М и 6 М растворы;
- индикатор — сульфосалициловая кислота (25% раствор);
- бюретка;
- пипетки емкостью 10, 20 мл;
- колбы для титрования.

Методика определения и расчет

Отбирают пипеткой 10—20 мл анализируемого раствора и переносят в колбу для титрования. Если возможно присутствие Fe (II), его следует окислить, прокипятив раствор с H_2O_2 . После охлаждения раствор осторожно нейтрализуют, прибавляя по каплям при энергичном перемешивании 25% раствор аммиака до появления слабой мути, которую растворяют в 1—2 каплях 6 М HCl. Затем прибавляют к раствору 4 мл 4 М HCl, разбавляют его дистиллированной водой до объема 25 мл, добавляют 4 капли 25% раствора сульфосалициловой кислоты и титруют по каплям раствором ЭДТА до перехода красно-фиолетовой окраски сульфосалицилата железа в светло-желтую (или бесцветную), характерную для комплексоната железа. Вблизи точки стехиометричности прибавлять раствор ЭДТА следует медленно.

Расчет содержания железа (III) ($m_{\text{Fe}^{3+}}$) в граммах проводят по формуле:

$$m_{\text{Fe}^{3+}} = \frac{C_{\text{ЭДТА}} V_{\text{ЭДТА}} M(\text{Fe}^{3+}) V_{\text{к}}}{1000 V_{\text{пип}}},$$

где $C_{\text{ЭДТА}}$ — молярная концентрация раствора ЭДТА, моль/л;

$V_{\text{ЭДТА}}$ — объем раствора ЭДТА, пошедший на титрование, мл;

$V_{\text{к}}$ — объем мерной колбы, мл;

$V_{\text{пип}}$ — объем пипетки, мл;

$M(\text{Fe}^{3+})$ — молярная масса ионов железа (III), г/моль.

Работа № 14. Определение меди (II)

Комплексонометрическое определение меди (II) проводят в кислой среде (при $pH=5$) в присутствии индикатора пиридилазонафтола (ПАН). Для ускорения реакции титрование проводят в горячем растворе либо в растворах, содержащих 50% этанола, метанола или ацетона.

Точку стехиометричности фиксируют в момент изменения окраски раствора из темно-фиолетовой (окраска комплекса $Cu(II)$ с ПАН) — в канареечно-желтую (окраска свободного индикатора в слабокислой среде).

Реагенты и оборудование:

- ЭДТА, 0,05 М раствор;
- индикатор — ПАН (1% раствор в этаноле);
- ацетатный буферный раствор ($pH = 5$);
- этанол;
- бюретка;
- пипетки емкостью 10, 20 мл;
- колбы для титрования.

Методика определения и расчет

Пипеткой отбирают 10—20 мл нейтрального анализируемого раствора и переносят в колбу для титрования. Добавляют 5 мл ацетатного буферного раствора и 3—5 капель раствора индикатора. Тотчас доводят раствор до кипения и титруют раствором ЭДТА до резкого перехода окраски из темно-фиолетовой в канареечно-желтую. Вместо нагревания раствор можно разбавлять спиртом (от 30 до 50%) и титровать при комнатной температуре.

Расчет содержания меди (II) ($m_{Cu^{2+}}$) в граммах проводят по формуле:

$$m_{Cu^{2+}} = \frac{C_{ЭДТА} \cdot V_{ЭДТА} \cdot M(Cu^{2+}) \cdot V_k}{1000V_{пип}}$$

где $C_{ЭДТА}$ — молярная концентрация раствора ЭДТА, моль/л;

$V_{ЭДТА}$ — объем раствора ЭДТА, пошедший на титрование, мл;

V_k — объем мерной колбы, мл;

$V_{пип}$ — объем пипетки, мл;

$M(Cu^{2+})$ — молярная масса ионов железа (III), г/моль.

ОКИСЛИТЕЛЬНО-ВОССТАНОВИТЕЛЬНОЕ ТИТРОВАНИЕ (РЕДОКСИМЕТРИЯ)

В основе этих методов титриметрического анализа лежит взаимодействие веществ, сопровождающееся *изменением степени окисления входящих в их состав элементов*.

Необходимым условием протекания реакции является наличие разности потенциалов у реагирующих пар. Процесс титрования сопровождается из-

менением потенциала системы, которое сначала идет медленно, а около точки стехиометричности резко — скачком.

Конечная точка титрования может быть зафиксирована несколькими способами:

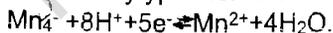
- с помощью индикаторов, окисляющихся при определенном значении потенциала системы (с образованием окрашенных продуктов);
- с помощью индикаторов, дающих специфические реакции с титруемым веществом или с титрантом;
- по изменению окраски раствора титранта.

Прямые методы редоксиметрии дают возможность с помощью стандартных растворов окислителей определять различные восстановители: соединения железа (II), марганца (II), олова (II), иодиды, сульфиды, сульфиты, нитриты, различные органические восстановители. И наоборот, при использовании титрантов-восстановителей можно определять различные окислители: соединения железа (III), меди (II), хроматы и дихроматы, свободные галоиды и т. п. Косвенные окислительно-восстановительные методы позволяют также определять вещества, не обладающие окислительно-восстановительными свойствами, но реагирующие с окислителями или восстановителями в стехиометрических отношениях с образованием осадков или комплексных соединений, например, соединения кальция (реагируют с CrO_4^{2-} -ионами с образованием осадка оксалата кальция), соединения бария (образуют с CrO_4^{2-} — ионами осадок хромата бария) и т. п. Определение таких веществ проводят по количеству прореагировавшего с ними окислителя или восстановителя.

Название методов определяется названием титрантов: перманганометрия, дихроматометрия, йодометрия, титанометрия и т. п.

ПЕРМАНГАНОМЕТРИЯ

Метод основан на применении в качестве титранта стандартного раствора перманганата калия. Перманганат является сильным окислителем, в зависимости от pH среды он восстанавливается до ионов Mn^{2+} (pH < 4), $\text{MnO}(\text{OH})_2$ (pH 5-8), ионов MnO_4^{2-} (pH > 9). Чаще всего используется окисление перманганатом в кислой среде. Реакция восстановления перманганата идет по этому уравнению:



Стандартный окислительный потенциал пары $\text{E}^0 \text{MnO}_4^-/\text{Mn}^{2+} = 1,51\text{В}$ велик, следовательно, перманганат в кислой среде может быть использован для прямого определения большого числа восстановителей. При анализе окислителей применяется метод обратного титрования. К раствору анализируемого окислителя вливают избыток стандартного раствора восстанови-

теля, а затем не вступившее в реакцию избыточное количество этого восстановителя оттитровывают стандартным раствором KMnO_4 .

Определение проводится в сернокислой среде (в среде HCl возможна сопряженная реакция окисления $\text{Cl}^- \rightleftharpoons \text{Cl}^0$).

Перманганатометрия — безиндикаторный, метод титрования, точка стехиометричности фиксируется по появлению розовой окраски раствора от добавления первой избыточной капли окрашенного титранта.

Работа № 15. Приготовление и стандартизация раствора перманганата калия

Стандартный раствор перманганата калия нельзя приготовить по точной навеске кристаллического препарата, так как в нем всегда содержится некоторое количество MnO_2 , и другие продукты разложения.

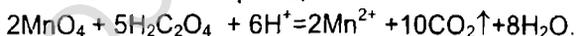
Вначале готовят приблизительно 0,01 М раствор и выдерживают его в темной склянке в течение 7—10 дней. За это время происходит окисление восстановителей, присутствующих в дистиллированной воде (пыль, следы органических соединений и т. д.), сама вода частично восстанавливает перманганат



(такое же действие оказывает и прямой солнечный свет). Для ускорения этих процессов раствор перманганата калия иногда кипятят. По истечении 7—10 дней раствор KMnO_4 осторожно сливают с осадка или фильтруют через стеклянный фильтр.

В качестве первичных стандартов для установления точной концентрации раствора перманганата используют оксалат натрия $\text{Na}_2\text{C}_2\text{O}_4$, щавелевую кислоту $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, оксид мышьяка — (III) As_2O_3 , металлическое железо и др.

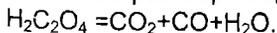
Реакция взаимодействия перманганата калия со щавелевой кислотой относится к автокаталитическим реакциям:



Она катализируется ионами Mn^{2+} . Первые капли перманганата даже при прибавлении к горячему раствору щавелевой кислоты обесцвечиваются очень медленно. В ходе титрования концентрация ионов Mn^{2+} возрастает, и скорость реакции увеличивается: реакция сама себе поставляет катализатор.

Стандартный раствор щавелевой кислоты (или оксалата натрия) можно приготовить из фиксанала или по точной навеске.

Щавелевая кислота и оксалаты в растворе медленно разлагаются:



Этот процесс ускоряется на свету, поэтому растворы оксалатов рекомендуется хранить в темных склянках. Подкисленные растворы оксалатов более устойчивы, чем нейтральные или щелочные.

Реагенты и оборудование:

- $H_2C_2O_4$, 0,01 М раствор;
- H_2SO_4 , 1 М раствор;
- бюретка;
- пипетки емкостью 10, 20 мл;
- мерный цилиндр емкостью 50—100 мл.;
- колбы для титрования;
- электрическая плитка.

Методика определения и расчет

Отбирают пипеткой в колбу для титрования 10—20 мл приготовленного стандартного раствора щавелевой кислоты, прибавляют 10—15 мл 1 М раствора H_2SO_4 и нагревают до 60—70°C (не кипятят, так как при кипячении щавелевая кислота разлагается).

Далее к горячему раствору щавелевой кислоты по каплям прибавляют из бюретки раствор $KMnO_4$. Каждую следующую каплю прибавляют только после того, как исчезнет окраска от предыдущей капли. Титрование проводят медленно — до появления не исчезающей бледно-розовой окраски.

Точное титрование проводят не менее трех раз и из сходящихся результатов берут среднее значение.

Концентрацию раствора перманганата находят по формулам (согласно стехиометрическому соотношению реагирующих веществ):

$$C_{KMnO_4} = \frac{C_{H_2C_2O_4} \cdot V_{H_2C_2O_4}}{V_{KMnO_4}} \cdot \frac{2}{5}$$

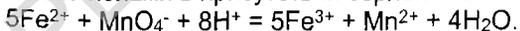
где C_{KMnO_4} и $C_{H_2C_2O_4}$ — молярные концентрации растворов, моль/л;

$V_{H_2C_2O_4}$ — объем раствора щавелевой кислоты, мл;

V_{KMnO_4} — объем раствора перманганата калия, пошедший на титрование, мл.

Работа № 16. Определение железа в растворе соли Мора

Титрование железа (II) раствором перманганата имеет большое практическое значение для определения железа в сплавах, рудах, металлах, солях, силикатах. Метод основан на реакции окисления ионов железа (II) перманганат-ионами в присутствии серной кислоты:



Таким способом можно определить, к примеру, содержание железа в соли Мора $(NH_4)_2SO_4 \cdot FeSO_4 \cdot 6H_2O$.

Реагенты и оборудование:

- $KMnO_4$, 0,01 М раствор;
- H_2SO_4 , 1 М раствор;
- бюретка;
- пипетки емкостью 10, 20 мл;

- мерная колба емкостью 100 мл;
- мерный цилиндр емкостью 50—100 мл;
- колбы для титрования.

Методика определения и расчет

Исследуемый раствор соли Мора разбавляют в мерной колбе до метки дистиллированной водой и тщательно перемешивают. Отбирают пипеткой в колбу для титрования 10—20 мл этого раствора, подкисляют 10—15 мл 1 М серной кислотой и титруют на холоде раствором KMnO_4 до появления бледно-розовой окраски от одной избыточной капли реагента.

Титрование повторяют 2—3 раза и из полученных результатов находят среднее.

Количество железа $m_{\text{Fe}} (г)$ вычисляют по формуле (учитывая коэффициенты стехиометрии):

$$m_{\text{Fe}} = \frac{C_{\text{KMnO}_4} \cdot V_{\text{KMnO}_4} \cdot M(\text{Fe})V_{\text{к}}}{1000V_{\text{пип}}} \cdot 5,$$

где $C(\text{KMnO}_4)$ — молярная концентрация раствора KMnO_4 , моль/л;
 $V(\text{KMnO}_4)$ — объем раствора KMnO_4 , пошедший на титрование, мл;
 $V_{\text{к}}$ — объем мерной колбы, мл;
 $V_{\text{пип}}$ — объем пипетки, мл;
 $M(\text{Fe})$ — молярная масса ионов железа, г/моль.

ДИХРОМАТОМЕТРИЯ

Метод дихроматометрии основан на применении в качестве титранта раствора дихромата калия $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$. В кислой среде ион $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$ является сильным окислителем, восстанавливающимся в присутствии восстановителей до иона Cr^{3+} :

$$\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-} + 14\text{H}^+ + 6\text{e}^- \rightleftharpoons 2\text{Cr}^{3+} + 7\text{H}_2\text{O}.$$

Стандартный окислительный потенциал пары $\text{E}^0(\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}/2\text{Cr}^{3+}) = + 1,33\text{В}$. Сопоставление этой величины со стандартным потенциалом $\text{E}^0(\text{Cl}_2/2\text{Cl}^-) = + 1,36\text{В}$ показывает, что ионы $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$ не будут являться окислителями по отношению к ионам Cl^- и, следовательно, титрование раствором дихромата калия можно проводить в соляно-кислых растворах (дихромат калия окисляет соляную кислоту только при концентрации ее более 2 М и при кипячении раствора). Это является существенным преимуществом метода дихроматометрии по сравнению с перманганатометрией.

Важным преимуществом дихроматометрии является также стойкость растворов дихромата калия и возможность приготовления растворов по точной навеске вещества. Недостатками дихроматометрии является более сложный по сравнению с методом перманганатометрии способ установления конца титрования и необходимость применения индикаторов.

В качестве индикаторов в методе дихроматометрии чаще всего применяют дифениламин, дифениламинсульфонат натрия (или бария) и фенилантраниловую кислоту

Наиболее важным является применение дихроматометрии для определения железа в рудах, сплавах, шлаках и тому подобных веществах.

Работа № 17. Подготовка стандартного раствора $K_2Cr_2O_7$

Дихромат калия отвечает требованиям, предъявляемым к стандартным веществам, поэтому стандартный раствор его можно приготовить, исходя из точной навески перекристаллизованной соли или из фиксаля.

Реагенты и оборудование:

- $K_2Cr_2O_7$, кристаллический;
- мерная колба емкостью 1 л;
- бюкс стеклянный (для взвешивания);
- аналитические весы;
- разновесы.

Работа № 18. Определение содержания железа (II)

Определение основано на прямом титровании ионов Fe (II) стандартным раствором дихромата в серно-кислой или соляно-кислой среде в присутствии фосфорной кислоты:



В качестве индикатора применяют дифениламин или фенилантраниловую кислоту.

Стандартный потенциал пары Fe^{3+}/Fe^{2+} ($E^0=+0,77$ В) довольно близок к стандартному окислительному потенциалу дифениламина ($E^0=+0,76$ В), поэтому дифениламин частично окисляется ионами железа (III). Чтобы предотвратить этот процесс и избежать появления сине-фиолетовой окраски индикатора до точки стехиометричности, к раствору перед титрованием добавляют H_3PO_4 . Фосфорная кислота образует с ионами железа (III) прочный комплекс $[Fe(PO_4)_2]^{3-}$, вследствие этого концентрация свободных ионов железа (III) резко уменьшается и окисления дифениламина не происходит.

Стандартный окислительный потенциал перехода для фенилантраниловой кислоты ($E^0 = +1,00$ В) значительно выше, чем потенциал пары Fe^{3+} / Fe^{2+} , поэтому при использовании в качестве индикатора фенилантраниловой кислоты прибавлять фосфорную кислоту нет необходимости.

Реагенты и оборудование:

- $K_2Cr_2O_7$, 0,00167 М (0,01 н) раствор;
- индикатор — дифениламин или фенилантраниловая кислота;
- H_3PO_4 , 1:1;
- H_2SO_4 , 1 М раствор;

- бюретка;
- пипетки емкостью 10, 20 мл;
- мерная колба емкостью 100 мл;
- мерный цилиндр емкостью 50—100 мл;
- колбы для титрования.

Методика определения и расчет

Отмеривают пипеткой в колбу для титрования 10—20 мл раствора соли, железа (II), подкисляют его 15—20 мл 1 М серной кислоты, добавляют 4—5 мл H_3PO_4 (1:1), 1—2 капли индикатора. Титруют стандартным раствором дихромата калия до появления устойчивой сине-фиолетовой (в случае применения дифениламина) или красно-фиолетовой (в случае применения фенилантраниловой кислоты) окраски раствора.

Расчет количества железа (m_{Fe} , г) проводят после получения трех сходящихся результатов и нахождения среднего. В формуле учитывают стехиометрическое соотношение реагирующих веществ.

$$m_{\text{Fe}} = \frac{6 \cdot C_{\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7} \cdot V_{\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7} \cdot M(\text{Fe})V_{\text{к}}}{1000V_{\text{пип}}}$$

где $C(\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7)$ — молярная концентрация раствора $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$, моль/л;

$V(\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7)$ — объем раствора $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$, пошедший на титрование, мл;

$V_{\text{к}}$ — объем мерной колбы, мл;

$V_{\text{пип}}$ — объем пипетки, мл;

$M(\text{Fe})$ — молярная масса железа, г/моль.

ЙОДОМЕТРИЯ

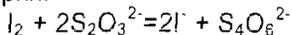
В основе йодометрических определений лежит полуреакция:



На практике для увеличения растворимости I_2 применяют растворы йода в KI, а в этой системе образуются комплексные ионы I_3^- . Образование I_3^- лишь незначительно сказывается на величине стандартного окислительно-го потенциала, потому для простоты используют приведенную схему записи (пишут I_2 , а не I_3^-).

Пара I_2/I^- может играть роль окислителя или восстановителя в зависимости от величины потенциала второй реагирующей пары. Восстановители ($E^{\circ} < +0,545\text{В}$) определяются прямым методом с использованием в качестве титранта раствора йода. Окислители ($E^{\circ} > +0,545\text{В}$) определяются в большинстве случаев по методу замещения: добавляют к окислителю избы-

ток йодида калия, а выделившийся йод оттитровывают стандартным раствором тиосульфата натрия:



Методы, основанные на прямом окислении веществ растворами йода, иногда называют **йодиметрическими**, а методы, в которых окисляется йодид с последующим титрованием выделившегося йода, — **йодометрическими**. Однако эта терминология соблюдается не строго и обе группы методов часто называют **йодометрическими**.

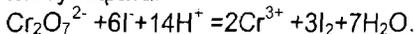
В качестве индикатора в йодометрии применяют свежеприготовленный раствор крахмала. При взаимодействии с йодом крахмал образует комплексно-адсорбционное соединение, окрашенное в интенсивный синий цвет. Чувствительность этой реакции очень высока, порядка 10^{-5} моль/л, вследствие этого йодометрия является одним из самых точных методов титриметрического анализа.

Работа № 19. Приготовление и стандартизация раствора тиосульфата натрия

Тиосульфат натрия $Na_2S_2O_3 \cdot 5H_2O$ не является первичным стандартом: его растворы неустойчивы в кислых средах, тиосульфат разлагается под действием CO_2 , окисляется кислородом воздуха, а также разлагается тиобактериями, которые всегда находятся в воздухе и легко попадают в раствор.

Стандартизацию раствора тиосульфата натрия следует проводить не менее чем через 5 дней после его приготовления, поскольку в первое время после приготовления раствора в нем протекают все перечисленные процессы, часть из них ведет к увеличению концентрации, а часть — к уменьшению.

Для стандартизации раствора обычно используют дихромат калия, но поскольку тиосульфат реагирует с сильными окислителями нестехиометрично, используют метод замещения. Сначала к смеси KI и H_2SO_4 прибавляют точно отмеренный объем стандартного раствора $K_2Cr_2O_7$, а затем оттитровывают йод, выделившийся в количестве эквивалентном $K_2Cr_2O_7$, исследуемым раствором тиосульфата:



Конечную точку титрования устанавливают с помощью крахмала, по переходу синей окраски соединения йода с крахмалом в светло-зеленую окраску ионов Cr^{3+} , остающихся в растворе.

Реагенты и оборудование:

- $K_2Cr_2O_7$, 0,008 М раствор;
- H_2SO_4 , 1 М раствор;
- $Na_2S_2O_3 \cdot 5H_2O$, приблизительно 0,05 М раствор;
- KI , 10% раствор;

- крахмал, 1% раствор;
- бюретка;
- пипетки емкостью 10, 20 мл;
- мерный цилиндр емкостью 50—100 мл;
- колбы для титрования.

Методика определения и расчет

В колбу для титрования наливают мерным цилиндром 15 мл 1 М H_2SO_4 и 15 мл 10% раствора KI , затем добавляют пипеткой 10 мл стандартного раствора дихромата калия. Для завершения реакции смесь помещают на 3—5 мин в темное место, затем разбавляют дистиллированной водой и титруют по каплям раствором $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ до бледно-желтой окраски раствора, добавляют 1—2 мл 1% раствора крахмала и продолжают титровать медленно при энергичном перемешивании до перехода окраски раствора из синей в зеленоватую (цвет ионов Cr^{3+}).

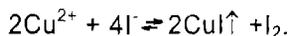
Иногда через 10—15 мин оттитрованный раствор снова синее. На результатах это не отражается, так как окраска появляется вследствие медленного окисления кислого раствора KI кислородом воздуха. Появление синей окраски раствора сразу же после окончания титрования указывает на то, что выделение йода из KI дихроматом калия прошло не до конца и разбавление было проведено слишком рано. Такое титрование неправильно.

Точное титрование повторяют 2—3 раза и из сходящихся результатов берут средний.

Концентрацию раствора $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ рассчитывают по формулам, учитывая коэффициенты стехиометрии.

Работа № 20. Определение меди в растворе $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$

Определение меди основано на реакции окисления йодида калия ионами меди (II) с последующим титрованием выделившегося йода раствором тиосульфата, то есть определение меди в йодометрии проводится методом замещения:



Реакция протекает слева направо количественно, поскольку восстановленная форма системы $\text{Cu}^{2+}/\text{Cu}^+$ ($E^0 \text{Cu}^{2+}/\text{Cu}^+ = +0,15\text{В}$) связана в малорастворимый йодид меди, что приводит к образованию системы $\text{Cu}^{2+} / \text{CuI}$ со стандартным окислительным потенциалом $E^0 \text{Cu}^{2+}/\text{CuI} = +0,86\text{В}$. Еще большее повышение этого потенциала достигается введением иона роданида, образующего менее растворимую соль, чем йодид ($\text{IP}_{\text{CuI}} = 1,1 \cdot 10^{-12}$, $\text{IP}_{\text{CuCNS}} = 4,8 \cdot 10^{-15}$), следовательно, равновесие реакции



будет смещено вправо. Для подавления гидролиза солей меди в раствор вводят уксусную или серную кислоту.

Реагенты и оборудование:

- $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$;
- KI , 10% раствор;
- KSCN , 10% раствор;
- H_2SO_4 , 1М раствор;
- крахмал, 1% раствор;
- бюретка;
- пипетки емкостью 10, 20 мл;
- мерная колба емкостью 100 мл;
- колбы для титрования.

Методика определения и расчет

Анализируемый раствор $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ разбавляют дистиллированной водой в мерной колбе и тщательно перемешивают. Отбирают пипеткой в колбу для титрования 10—20 мл раствора, подкисляют его 4—5 мл 1 М H_2SO_4 и затем прибавляют по 10 мл 10% раствора KI и 10% раствора KSCN . Титруют выделившийся йод тиосульфатом, не обращая внимания на образующийся осадок CuSCN . Под конец титрования, когда раствор будет иметь соломенно-желтую окраску, прибавляют 3—5 мл раствора крахмала и дотитровывают до обесцвечивания раствора. При этом синяя окраска должна исчезнуть от одной последней капли тиосульфата.

При достижении точки стехиометричности раствор не становится прозрачным, так как в нем содержится осадок CuSCN .

Точное титрование повторяют 2—3 раза и из сходящихся результатов находят среднее.

Количество меди в анализируемом растворе (m_{Cu} г) вычисляют по формуле, исходя из уравнения реакции и с учетом коэффициентов.

ЛИТЕРАТУРА

1. Алексеев В. Н. Количественный анализ. М., 1972.
2. Васильев В. П. Аналитическая химия. В 2 ч. М., 1989. Ч. 1.
3. Индикаторы / под ред. И. Н. Марова. В 2 т. М., 1976. Т. 1.
4. Крешков А. П. Основы аналитической химии. В 3 кн. М., 1976. Кн. 2.
5. Основы аналитической химии / под ред. Ю. А. Золотова. В 2 кн. М. 1996. Кн. 2.
6. Ушакова Н. Н., Николаева Е. Р., Моросанова С. А. Пособие по аналитической химии. М., 1978.
7. Мечковский С. А. Аналитическая химия. Мн., 1991

Содержание

ВВЕДЕНИЕ	3
ТИТРИМЕТРИЧЕСКИЙ АНАЛИЗ	4
СУЩНОСТЬ МЕТОДА. ОСНОВНЫЕ ПОНЯТИЯ	4
КЛАССИФИКАЦИЯ МЕТОДОВ. СПОСОБЫ ТИТРОВАНИЯ	4
СТАНДАРТНЫЕ РАСТВОРЫ	6
СПОСОБЫ ВЫРАЖЕНИЯ КОНЦЕНТРАЦИИ РАСТВОРОВ	6
РАСЧЕТЫ В ТИТРИМЕТРИЧЕСКОМ АНАЛИЗЕ	8
ТЕХНИКА РАБОТЫ.	8
РАСТВОРЫ, ПРИМЕНЯЕМЫЕ В ТИТРИМЕТРИИ	12
КИСЛОТНО-ОСНОВНОЕ ТИТРОВАНИЕ	13
АЛКАЛИМЕТРИЧЕСКОЕ ТИТРОВАНИЕ .	14
<i>Работа № 1. Приготовление и стандартизация раствора гидроксида натрия</i>	14
<i>Работа № 2. Анализ молока. Определение кислотности молока.</i>	16
<i>Работа № 3. Определение массовой доли CaCO_3 в известняке</i>	18
<i>Работа № 4. Определение ортофосфорной кислоты в растворе</i>	18
<i>Работа № 5. Определение аммиака в солях аммония формальдегидным методом.</i>	20
<i>Работа № 6. Приготовление и стандартизация 0,1 М раствора хлороводородной кислоты (HCl)</i>	22
<i>Работа № 7. Определение карбонатной жесткости воды</i>	23
<i>Работа № 8. Определение NaOH и Na_2CO_3 при совместном присутствии</i>	24
КОМПЛЕКСОМЕТРИЧЕСКОЕ ТИТРОВАНИЕ	26
МЕРКУРИМЕТРИЯ	27
<i>Работа № 9. Приготовление и стандартизация раствора нитрата ртути (II)</i>	27
<i>Работа № 10. Определение хлорид-ионов в воде.</i>	28

КОМПЛЕКСОМЕТРИЯ (ХЕЛАТОМЕТРИЯ).	29
<i>Работа № 11. Приготовление и стандартизация раствора трилона Б</i>	30
<i>Работа № 12. Определение кальция и магния при совместном присутствии</i>	31
<i>Работа № 13. Определение железа (III)</i>	33
<i>Работа № 14. Определение меди (II)</i>	34
ОКИСЛИТЕЛЬНО-ВОССТАНОВИТЕЛЬНОЕ ТИТРОВАНИЕ (РЕДОКСИМЕТРИЯ)	34
ПЕРМАНГНАТОМЕТРИЯ	35
<i>Работа № 15. Приготовление и стандартизация раствора перманганата калия</i>	36
<i>Работа № 16. Определение железа в растворе соли Мора.</i>	37
ДИХРОМАТОМЕТРИЯ	38
<i>Работа № 17. Приготовление стандартного раствора $K_2Cr_2O_7$</i>	39
<i>Работа № 18. Определение содержания железа (II)</i>	39
ЙОДОМЕТРИЯ	40
<i>Работа № 19. Приготовление и стандартизация раствора тиосульфата натрия</i>	41
<i>Работа № 20. Определение меди в растворе $CuSO_4 \cdot 5H_2O$</i>	42
ЛИТЕРАТУРА	44

Учебное издание

АНАЛИТИЧЕСКАЯ ХИМИЯ

ТИТРИМЕТРИЧЕСКИЙ АНАЛИЗ

Лабораторный практикум

Автор-составитель

Суханкина Наталья Владимировна

Корректор Т. Г. Проклюк

Техническое редактирование и компьютерная верстка А. Н. Ахремчик

Подписано в печать 15.03.06. Формат 60x84 1/16. Бумага офсетная.

Гарнитура *Таймс*. Печать Riso. Усл. печ. л. 2.8. Уч.-изд. л. 3,2.

Тираж 150 экз. Заказ *215*

Издатель и полиграфическое исполнение:

Учреждение образования «Белорусский государственный педагогический университет имени Максима Танка».

ЛИ № 02330/0133496 от 01.04.04.

ЛП № 02330/0131508 от 30.04.04.

220050, Минск, Советская, 18

Белорусский государственный педагогический университет им. М. Танка

Факультет естествознания

Кафедра химии

**КАЧЕСТВЕННЫЙ
ХИМИЧЕСКИЙ
АНАЛИЗ**

Лабораторный практикум

Минск 2010

ВВЕДЕНИЕ

Качественный химический анализ устанавливает, из каких компонентов состоит исследуемое вещество. Обнаружение компонентов проводят с помощью химических реакций или по физическим аналитическим свойствам. В соответствии с этим различают химические, физико-химические и физические методы качественного анализа.

Химические методы основаны на аналитических реакциях, позволяющих обнаружить химический элемент или ион. Анализ можно проводить с сухими веществами (реакции окрашивания пламени, получение окрашенных стекол, растирание веществ с твердым реагентом) и в растворах. Во втором случае практической задачей является обнаружение катионов и анионов с помощью *аналитических реакций*, сопровождающихся различными эффектами: выпадением или растворением осадка, изменением окраски растворов, экстракцией окрашенных веществ, выделением газов, образованием кристаллов определенной формы. В первых четырех случаях за протеканием реакции наблюдают визуально, кристаллы рассматривают под микроскопом.

По области применения аналитические реакции делят на *групповые* и *характерные (индивидуальные)*. **Характерными** реакциями называют аналитические реакции, свойственные данному иону. Их различают по селективности. **Селективные** (избирательные) реакции дают положительный эффект с ограниченным числом ионов (2-5 ионов). **Специфической** реакцией называется такая реакция, которая позволяет обнаружить один ион в смеси в присутствии других ионов. Примером реакции с участием **специфического** реагента является выделение газообразного NH_3 при действии сильных оснований (KOH или NaOH) на вещество, содержащее ион NH_4^+ . Другие катионы не мешают обнаружению иона NH_4^+ , так как только он реагирует со щелочами с выделением NH_3 . Диметилглиоксим (реагент Чугаева) служит примером **селективного** реагента: в щелочной среде он реагирует с ионами Ni^{2+} , Co^{2+} , Fe^{2+} , а в кислой – только с ионами Pd^{2+} . Селективных и специфических реагентов немного, поэтому при анализе сложной смеси приходится прибегать к маскированию мешающих ионов или к разделению смеси катионов или анионов на составные части, которые называются **аналитическими группами**. Делают это с помощью **групповых реакций**, а применяемые при этом реагенты называются групповыми. Групповые реагенты с рядом ионов, реагируя в одних и тех же условиях, образуют соединения с близкими свойствами – малорастворимые осадки или устойчивые растворимые комплексы. Это и позволяет разделить сложную смесь на более простые составные части. Анализ сложной смеси ионов проводят *систематическим* или *дробным* методами. Систематический метод качественного анализа основан на том, что вначале с помощью групповых реагентов разделяют смесь ионов на группы, а затем уже в пределах этих групп обнаруживают каждый ион характерными реакциями. В качественном анализе используют различные систематические методы: сероводородный, кислотно-основной, аммиачно-фосфатный, ацетамидный и др. Дробный

анализ представляет собой исследование качественного состава вещества с применением дробных специфических реакций.

СПОСОБЫ И ТЕХНИКА ВЫПОЛНЕНИЯ АНАЛИТИЧЕСКИХ РЕАКЦИЙ

Реакции в пробирке: 1-3 капли анализируемого раствора пипеткой вносят в пробирку, не касаясь ее стенок, прибавляют строго в указанном порядке и количестве необходимые реагенты. Перемешивают палочкой или осторожно встряхивают. Если образуется пересыщенный раствор и осадок долго не выпадает, осторожно потирают палочкой стенки пробирки. При необходимости нагревают на водяной бане.

Микрористаллоскопические реакции: 1 каплю анализируемого раствора помещают на чистое сухое предметное стекло, рядом помещают 1 каплю реагента, не касаясь пипеткой стекла. Капли соединяют палочкой с оттянутым кончиком и через 1-2 мин рассматривают под микроскопом края капли, где за счет более быстрого испарения раствора концентрация раствора увеличивается и кристаллы растут быстрее.

Капельные реакции: 1 каплю реагента из капилляра наносят на полоску фильтровальной бумаги, слегка прикасаясь к ней капилляром. Должно получиться небольшое круглое пятно. Бумажку слегка подсушивают на воздухе. Другим капилляром в центр пятна аккуратно вносят 1 каплю анализируемого раствора. Слегка подсушив, рассматривают. Если результат сомнителен, выполняют контрольный опыт: в центр пятна реагента вместо анализируемого раствора вносят каплю воды и сравнивают с ранее полученным результатом.

Пирохимические реакции (окрашивание пламени горелки): предварительно нихромовую проволочку тщательно очищают. Для этого ее смачивают HCl (1:1), вносят в пламя горелки и прокалывают до исчезновения окраски (обычно пламя окрашивается в интенсивно желтый цвет примесями солей натрия). Затем на проволочку наносят анализируемый раствор или твердое вещество, смоченное HCl, и вносят в пламя горелки. В присутствии катионов щелочных и щелочно-земельных металлов пламя приобретет характерную окраску.

ЛАБОРАТОРНЫЙ ЖУРНАЛ

Результаты выполнения работ в практикуме нужно записывать в лабораторный журнал сразу же после выполнения опыта. Записи представляют в виде таблицы, где указывают название и формулу реагента, записывают уравнение реакции. В графе «Условия выполнения» указывают способ выполнения реакции, условия (рН, температура) и мешающие ионы.

Определяемый катион	Реагент (формула, название)	Уравнение реакции	Наблюдения и свойства осадка	Условия выполнения
K ⁺	Гидротартрат натрия NaHC ₄ H ₄ O ₆	$KCl + NaHC_4H_4O_6 \rightarrow KHC_4H_4O_6 \downarrow + NaCl$	Белый кристаллический осадок, растворяется при действии сильных кислот,	Пробирка, комнатная t, рН 4-5, отсутствие NH ₄ ⁺

КИСЛОТНО-ОСНОВНЫЙ МЕТОД АНАЛИЗА КАТИОНОВ

Метод основан на использовании различий в растворимости **хлоридов, сульфатов и гидроксидов**. Групповыми реагентами являются растворы HCl, H₂SO₄, NH₃ и NaOH. Действуя на смесь катионов в строго определенном порядке, можно разделить содержащиеся в смеси катионы на 6 аналитических групп.

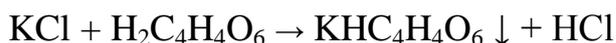
Группа	Катионы	Групповой реактив	Аналитический сигнал	Получаемые соединения	Групповая характеристика
1	K ⁺ Na ⁺ NH ₄ ⁺	нет			Хлориды, сульфаты и гидроксиды растворимы в воде
2	Ag ⁺ Pb ²⁺ [Hg ₂ ²⁺]	2М раствор HCl		осадок AgCl осадок PbCl ₂ осадок Hg ₂ Cl ₂	Хлориды нерастворимы в воде
3	Ba ²⁺ Sr ²⁺ Ca ²⁺	1М раствор H ₂ SO ₄		осадок BaSO ₄ осадок Sr SO ₄ осадок CaSO ₄	Сульфаты нерастворимы (или плохо растворимы) в воде и кислотах
4	Zn ²⁺ Al ³⁺ Cr ³⁺ Sn ²⁺ As ³⁺ As ⁵⁺	Избыток 4М раствора NaOH или KOH	белый осадок белый осадок серо-зеленый осадок белый осадок	раствор ZnO ₂ ²⁻ раствор AlO ₂ ⁻ раствор CrO ₂ ⁻ раствор SnO ₂ ²⁻ раствор AsO ₃ ³⁻ раствор AsO ₄ ³⁻	Гидроокиси растворимы в избытке щелочи
5	Mg ²⁺ Mn ²⁺ Bi ³⁺ Fe ²⁺ Fe ³⁺ Sb ³⁺	Избыток 25% раствора NH ₃	белый осадок белый осадок бурый осадок бурый осадок белый осадок	осадок Mg(OH) ₂ осадок Mn(OH) ₂ осадок Bi(OH) ₃ осадок Fe(OH) ₂ осадок Fe(OH) ₃ осадок Sb(OH) ₃	Гидроокиси нерастворимы в избытке щелочи или аммиака
6	Cu ²⁺ Hg ²⁺ Cd ²⁺ Co ²⁺ Ni ²⁺	Избыток 25% раствора NH ₃		[Cu(NH ₃) ₄] ²⁺ [Hg(NH ₃) ₄] ²⁺ [Cd(NH ₃) ₄] ²⁺ [Co(NH ₃) ₄] ²⁺ [Ni(NH ₃) ₆] ²⁺	Аммиакаты растворимы в избытке раствора аммиака

РЕАКЦИИ ОБНАРУЖЕНИЯ КАТИОНОВ ПЕРВОЙ АНАЛИТИЧЕСКОЙ ГРУППЫ

К катионам I группы относят ионы щелочных металлов (K^+ , Na^+ , Li^+) и NH_4^+ . Эта группа не имеет группового реагента, способного осадить одновременно все катионы. Большинство соединений этой группы растворимо в воде. В водных растворах ионы щелочных металлов бесцветны, поскольку они не поглощают кванты света в видимой области спектра. Однако атомы щелочных металлов, образуящиеся из ионов при нагревании в пламени горелки, окрашивают пламя в карминово-красный (Li^+), желтый (Na^+) или фиолетово-розовый (K^+) цвет.

Частные реакции иона K^+

1. ВИННАЯ КИСЛОТА, $H_2C_4H_4O_6$, выделяет из нейтральных растворов солей калия белый кристаллический осадок гидротартрата калия $KHC_4H_4O_6$, растворимый в HCl , KOH , в воде при нагревании и нерастворимый в CH_3COOH . Мешает ион NH_4^+ , образующий белый осадок с аналогичными свойствами.



Условия проведения опыта:

1. Нейтральная среда $pH = 7$
2. Реакцию ведут в присутствии ацетата натрия CH_3COONa , так как образование $KHC_4H_4O_6$ сопровождается выделением сильной кислоты и реакция становится обратимой. При добавлении CH_3COONa образующаяся HCl будет замещена слабой – уксусной, не растворяющей осадок:
3. Реакция идет без подогревания.
4. Концентрация исследуемого раствора и реагента должны быть высоки.
5. Потирание стенок пробирки стеклянной палочкой ускоряет реакцию.

Выполнение: в пробирку внесите 5 капель раствора соли калия, прибавьте 4 капли $H_2C_4H_4O_6$ и 3 капли CH_3COONa . Разделите содержимое пробирки на 4 части, перенеся 3 части капилляром в 3 чистые пробирки и изучите свойства осадка:

- растворимость в холодной и горячей воде;
- отношение к действию сильных кислот (HCl) и щелочей (KOH);
- отношение к действию уксусной кислоты CH_3COOH .

2. КОБАЛЬТИНИТРИТ НАТРИЯ, $Na_3[Co(NO_2)_6]$, в нейтральном или уксусно-кислом растворе образует с ионом K^+ желтый кристаллический осадок комплексной соли кобальтинитрита калия-натрия $K_2Na[Co(NO_2)_6]$:

$$2 KCl + Na_3[Co(NO_2)_6] \rightarrow K_2Na[Co(NO_2)_6] \downarrow + 2 NaCl$$

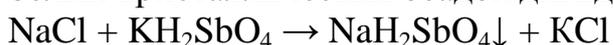
Условия проведения опыта: кислая среда (pH 3), отсутствие иона NH_4^+ (так как он образует с реагентом осадок такой же формы и цвета, как и ион K^+).

Выполнение: в пробирку возьмите 2 капли соли калия, прибавьте 2 капли раствора кобальтинитрита натрия. Изучите свойства выпавшего желтого осадка кобальтинитрита калия-натрия: отношение к сильным кислотам, отношение к уксусной кислоте

3. РЕАКЦИЯ ОКРАШИВАНИЯ ПЛАМЕНИ. Чистую нихромовую проволочку смочите раствором KCl и внесите в пламя горелки (не забудьте, горячая зона пламени находится в верхнем конусе). Пламя окрасится в фиолетовый цвет. В исследуемой соли должны отсутствовать примеси других соединений, чтоб не произошла маскировка цвета пламени при их сгорании.

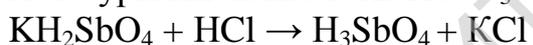
Частные реакции иона Na^+

1. ДИГИДРОАНТИМОНАТ КАЛИЯ, KH_2SbO_4 , образует с катионами Na^+ белый кристаллический осадок дигидроантимоната натрия:



Условия проведения опыта:

1. Концентрация соли натрия должна быть достаточной.
2. Среда должна быть нейтральная или слабощелочная, так как в кислой среде происходит разложение реагента и образуется аморфный осадок метасурьмяной кислоты HSbO_3 :



По выпадению аморфного осадка нельзя делать заключение о наличии ионов натрия. В свою очередь щелочная среда способствует растворению осадка $\text{NaNH}_2\text{SbO}_4$ с образованием средней соли Na_3SbO_4 .

3. Мешают катионы Mg^{2+} , так как также дают с реагентом кристаллические осадки.

4. Реакцию проводить, погрузив пробирку в стакан с холодной водой, так как растворимость $\text{NaNH}_2\text{SbO}_4$ сильно возрастает с повышением температуры.

5. Потирание стеклянной палочкой стенок пробирки ускоряет выпадение осадка.

Выполнение: в пробирку возьмите 5-6 капель соли натрия, прибавьте такой же объем дигидроантимоната калия. При соблюдении необходимых условий выпадает белый кристаллический осадок дигидроантимоната натрия.

2. РЕАКЦИЯ ОКРАШИВАНИЯ ПЛАМЕНИ. Чистую нихромовую проволочку смочите раствором NaCl и внесите в пламя горелки. Появится интенсивная, долго не исчезающая желтая окраска.

Частные реакции иона NH_4^+

1. ГИДРОКСИД НАТРИЯ (КАЛИЯ), NaOH (KOH) выделяет из солей NH_4^+ газообразный NH_3 . Его легко обнаружить по изменению окраски индикаторной бумаги.



Это специфическая реакция на ион NH_4^+ , ей не мешает ни один катион.

Условия проведения опыта:

1. Реакцию ведет в щелочной среде, $\text{pH} > 9$
2. Для интенсивного выделения паров раствор нужно нагреть.
3. Индикаторная бумага не должна касаться стенок пробирки и жидкости.

Выполнение: в пробирку возьмите три капли раствора соли аммония, добавьте несколько капель NaOH и подогрейте содержимое пробирки.

Выделяющийся аммиак может быть обнаружен:

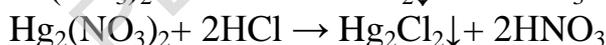
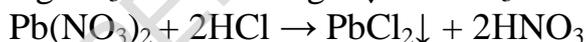
А) по запаху;

Б) по покраснению бесцветной фенолфталеиновой бумаги или по посинению красной лакмусовой бумаги, смоченных дистиллированной водой и внесенных в пары;

В) по образованию «дыма» хлорида аммония, при поднесении к отверстию пробирки стеклянной палочки, смоченной конц. HCl.

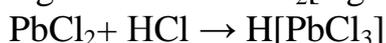
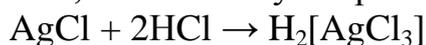
РЕАКЦИИ ОБНАРУЖЕНИЯ КАТИОНОВ ВТОРОЙ АНАЛИТИЧЕСКОЙ ГРУППЫ

Ко второй аналитической группе катионов относятся ионы Ag^+ , Pb^{2+} , $[\text{Hg}_2^{2+}]$. Групповым реагентом этой группы катионов является хлористоводородная кислота, которая осаждает их в виде малорастворимых в воде и в разбавленных кислотах белых осадков:



Из хлоридов катионов II группы наиболее растворимым является PbCl_2 (практически полностью растворяется в воде при нагревании) и этим можно воспользоваться для отделения катионов Pb^{2+} от катионов Ag^+ и $[\text{Hg}_2^{2+}]$.

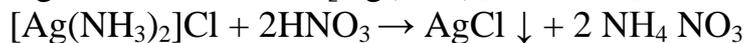
При получении осадков следует избегать избытка и использования конц. HCl, так как могут образовываться растворимые комплексы:



Различно также отношение хлоридов серебра и ртути к действию аммиака. Хлорид ртути при взаимодействии с аммиаком образует хлорид димеркураммоний, который неустойчив, разлагается на малорастворимый меркураммоний и металлическую ртуть, которая придает осадку черный цвет. Эту реакцию используют для открытия $[\text{Hg}_2^{2+}]$ и отделения ее от катионов Ag^+ .

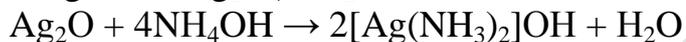
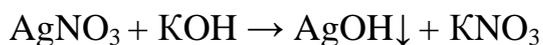


Хлорид серебра хорошо растворим под действием аммиака с образованием комплексной соли, которую можно разрушить действием 2М HNO_3 , в результате чего снова выпадает осадок AgCl



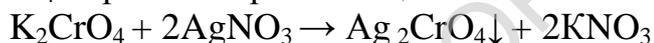
Частные реакции иона Ag^+

1. ГИДРОКСИД НАТРИЯ (КАЛИЯ), NaOH (KOH) образуют с катионами Ag^+ бурый осадок окиси серебра Ag_2O , растворимый в NH_4OH вследствие образования аммиачного комплекса:



Выполнение: в пробирку возьмите 2 капли раствора соли серебра, добавьте 2 капли NaOH . Полученный бурый осадок растворите в пяти каплях NH_4OH .

2. ХРОМАТ КАЛИЯ K_2CrO_4 дает с катионами Ag^+ осадок хромата серебра Ag_2CrO_4 кирпично-красного цвета:



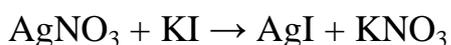
Условия проведения опыта:

1. Реакцию ведет при $\text{pH} = 6,5-7,5$
2. В аммиачной и сильноокислой среде осадок не образуется.
3. Ионы Pb^{2+} , Ba^+ , образующие осадки с CrO_4^{2-} , мешают проведению реакции.

Выполнение: в пробирку возьмите две капли раствора нитрата серебра, прибавьте 3 капли воды и 1 каплю хромата калия. Проверьте растворимость полученного осадка в гидроокиси аммония, в уксусной и соляной кислотах.

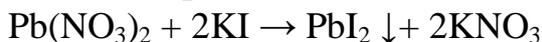
3. ИОДИД КАЛИЯ KI образует с ионом Ag^+ малорастворимый желтый осадок AgI . В отличие от AgCl и AgBr , иодид серебра AgI не растворим в NH_4OH .

Выполнение: в пробирку внесите 2 капли раствора AgNO_3 и 2 капли раствора KI , перемешайте. Выпадет желтый осадок AgI , нерастворимый в NH_3 , но растворимый в $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$. Проверьте это, разделив полученный осадок на 2 части.



Частные реакции иона Pb^{2+}

1. ИОДИД КАЛИЯ, KI, осаждает Pb^{2+} в виде малорастворимого желтого осадка PbI_2 .



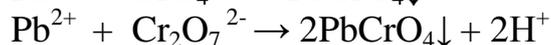
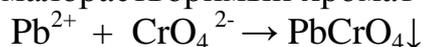
Условия проведения опыта:

1. Реакцию ведет при $\text{pH} = 3-5$.

2. В избытке KI осадок PbI_2 растворяется, образуя комплексное соединение $\text{K}_2[\text{PbI}_4]$.

Выполнение: получите осадок иодида свинца PbI_2 , возьмите часть его и прибавьте несколько капель воды и CH_3COOH . Нагрейте на водяной бане. Осадок растворяется, но при охлаждении под струей водопроводной воды вновь образуется в виде золотистых кристалликов (“золотой дождь”).

2. ХРОМАТ K_2CrO_4 и БИХРОМАТ $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ КАЛИЯ образует с катионами Pb^{2+} малорастворимый хромат свинца желтого цвета:



Хромат свинца растворим в едких щелочах, но не растворим в аммиаке и уксусной кислоте.

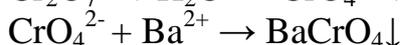
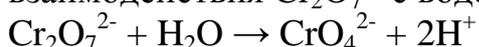
РЕАКЦИИ ОБНАРУЖЕНИЯ КАТИОНОВ ТРЕТЬЕЙ АНАЛИТИЧЕСКОЙ ГРУППЫ

Третья аналитическая группа катионов включает катионы Ba^{2+} , Sr^{2+} , Ca^{2+} . Групповым реагентом для них является серная кислота, которая осаждает эти катионы в виде малорастворимых сульфатов. Растворимость образующихся сульфатов мало изменяется с повышением температуры.

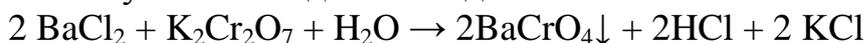
Частные реакции иона Ba^{2+}

1. ДИХРОМАТ КАЛИЯ, $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$, образует с ионом Ba^{2+} желтый кристаллический осадок BaCrO_4 , растворимый в HCl и нерастворимый в CH_3COOH .

В растворе $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ существуют и ионы $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$, и ионы CrO_4^{2-} в результате взаимодействия $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$ с водой:



Растворимость BaCrO_4 в воде значительно ниже растворимости BaCr_2O_7 , поэтому он и выпадает в осадок.



Условия проведения опыта:

1. Реакцию следует проводить при $\text{pH} = 4-5$, так как в более кислой среде ионов CrO_4^{2-} мало и осадок не выпадает. Из уравнения реакции видно, что

раствор подкисляется за счет образования ионов H^+ . Для поддержания необходимой кислотности прибавляют CH_3COONa , чтобы ионы CH_3COO^- связывали выделяющиеся ионы H^+ в слабую CH_3COOH . В результате образуется буферная смесь $\text{CH}_3\text{COOH} + \text{CH}_3\text{COONa}$, которая поддерживает постоянный $\text{pH} = 4,75$.

2. Ионы Sr^{2+} и Ca^{2+} не дают осадков с хроматом кальция. Поэтому данная реакция используется для обнаружения и отделения катионов Ba^{2+} в смеси катионов третьей группы.

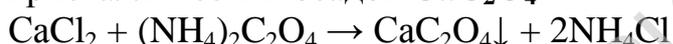
Выполнение: в пробирку внесите 2 капли раствора BaCl_2 , 4 капли раствора CH_3COONa , 3 капли раствора $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$, нагрейте на водяной бане.

Наблюдайте выпадение желтого осадка.

2. РЕАКЦИЯ ОКРАШИВАНИЯ ПЛАМЕНИ. Чистую нихромовую проволочку смочите раствором BaCl_2 и внесите в пламя горелки. Пламя окрасится в желто-зеленый цвет.

Частные реакции иона Ca^{2+}

1. ОКСАЛАТ АММОНИЯ, $(\text{NH}_4)_2\text{C}_2\text{O}_4$, образует с ионом Ca^{2+} белый кристаллический осадок CaC_2O_4



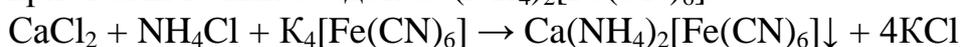
Условия проведения опыта:

1. Лучше всего осаждение провести в начале при $\text{pH} = 5-6$, а затем при $\text{pH} = 7-8$.

2. Катионы Sr^{2+} и Ba^{2+} мешают проведению реакции.

Выполнение: в пробирку налейте 3 капли раствора CaCl_2 , 1 каплю CH_3COOH , затем прилейте 3 капли оксалата аммония и 1-2 капли раствора аммиака. Выпадет белый кристаллический осадок, нерастворимый в уксусной кислоте (в отличие от бария и стронция, которые незначительно в ней растворяются).

2. ФЕРРОЦИАНИД КАЛИЯ, $\text{K}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6]$, с ионами Ca^{2+} образует белый кристаллический осадок $\text{Ca}(\text{NH}_4)_2[\text{Fe}(\text{CN})_6]$:



Условия проведения опыта:

1. Реакцию проводят при $\text{pH} = 9$, в присутствии аммонийной буферной смеси.

2. Катион Ba^{2+} в значительных концентрациях мешает реакции, так как тоже дает осадок с ферроцианидом калия.

Выполнение: в пробирку налейте 3 капли раствора CaCl_2 , прибавьте по одной капле растворов NH_4Cl и NH_4OH , нагрейте и прибавляйте по каплям насыщенный раствор $\text{K}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6]$. Выпадает белый кристаллический осадок, нерастворимый в уксусной кислоте. Эта реакция дает возможность открыть ионы кальция в присутствии ионов стронция, так как последний не дает осадка с $\text{K}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6]$.

3. РЕАКЦИЯ ОКРАШИВАНИЯ ПЛАМЕНИ. Чистую нихромовую проволочку смочите раствором CaCl_2 или $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$ и внесите в пламя горелки. Пламя окрасится в кирпично-красный цвет.

Частные реакции иона Sr^{2+}

1. ГИПСОВАЯ ВОДА (насыщенный раствор CaSO_4) образует с ионами стронция осадок сульфата стронция SrSO_4

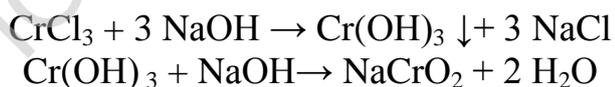
Условия проведения опыта:

1. Реакция с гипсовой водой может применяться при отсутствии катионов бария, а также катионов, которые дают труднорастворимые осадки анионом SO_4^{2-} .
2. Нагревание ускоряет образование осадка.
3. Осадок SrSO_4 появляется не сразу, поэтому дают постоять смеси 10-15 минут.

Выполнение: в пробирку налейте 4 капли раствора нитрата стронция, добавьте 5-6 капель гипсовой воды, нагрейте на водяной бане и наблюдайте образование осадка.

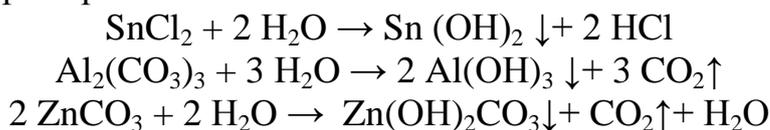
РЕАКЦИИ ОБНАРУЖЕНИЯ КАТИОНОВ ЧЕТВЕРТОЙ АНАЛИТИЧЕСКОЙ ГРУППЫ

Четвертая аналитическая группа катионов включает ионы Zn^{2+} , Al^{3+} , Cr^{3+} , Sn^{2+} , Sn^{4+} , As^{3+} , As^{5+} . Групповым реагентом на эту группу катионов являются едкие щелочи. При действии NaOH или KOH катионы этой группы (исключая мышьяк) образуют гидроксиды, растворяющиеся в избытке реагента:



Опыт. Проведите реакции катионов этой группы с избыточным и эквивалентным количеством щелочей.

Большинство солей катионов четвертой группы подвергаются гидролизу, например:

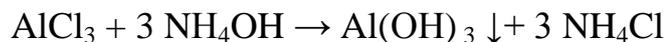


Поэтому растворимые карбонаты Na_2CO_3 , K_2CO_3 , $(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$ осаждают катионы Al^{3+} , Cr^{3+} , Sn^{2+} , Sn^{4+} в виде соответствующих гидроксидов, а катионы Zn^{2+} - в виде основных солей. Мышьяк осадка не образует.

Опыт. Проведите реакции карбоната натрия с катионами четвертой групп. Напишите уравнения реакций.

Частные реакции иона Al^{3+}

1. АММИАК, NH_4OH , осаждает катионы Al^{3+} в виде белого студенистого осадка $\text{Al}(\text{OH})_3$:



Условия проведения опыта:

1. Осаждение из растворов ведется при добавлении смеси раствора аммиака с солью аммония, т.к. гидроксид алюминия не растворяется в солях аммония.

Выполнение: в пробирку возьмите 3 капли раствора соли алюминия, прибавьте 3 капли раствора NH_4OH и кристаллик хлорида аммония. Выпадает белый студенистый осадок.

2. 8-ОКСИХИНОЛИН с солями алюминия образует зеленовато-желтый кристаллический осадок оксихинолята алюминия, флуоресцирующий зеленоватым светом при УФ-облучении.

Условия проведения опыта:

1. Реакцию проводят при $\text{pH} = 5$.

2. Необходимо присутствие ацетатного буфера.

Выполнение: в пробирку возьмите 1 каплю раствора соли алюминия, прибавьте 3 капли раствора CH_3COOH . Выпадает осадок оксихинолята алюминия, растворимый в минеральных кислотах.

3. АЛИЗАРИН с гидроксидом алюминия образует малорастворимое соединение, называемое алюминиевым лаком.

Условия проведения опыта:

1. Реакцию проводят в аммиачной среде.

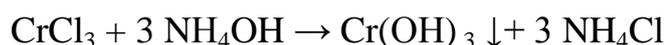
2. Ионы хрома, цинка, олова (II), железа (III) мешают реакции.

Выполнение: на полоску фильтровальной бумаги нанесите 2 капли AlCl_3 и подержите ее 1-2 минуты над склянкой с концентрированным аммиаком. При этом Al^{3+} осаждается в виде гидроксида. На полученное влажное пятно поместите каплю спиртового раствора ализарина и снова подержите в парах аммиака, при этом ализарин окрашивается в красно-фиолетовый цвет, так как образуется ализаринат аммония. Для разрушения маскирующей окраски осторожно подсушите бумажку над пламенем горелки, окраска становится бледно-желтой, а пятно ализаринового лака приобретает розово-красный цвет.

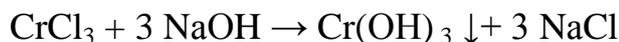
Частные реакции иона Cr^{3+}

Хром образует два ряда устойчивых солей: соли Cr^{3+} и соли хромой и двуххромовой кислот. Растворы солей, содержащие ионы Cr^{3+} , окрашены в фиолетово-зеленый цвет, содержащие ионы CrO_4^{2-} – в желтый цвет, содержащие ионы $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$ – в оранжевый цвет.

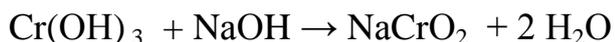
1. АММИАК, NH_4OH , образует с катионом Cr^{3+} осадок гидроксида хрома $\text{Cr}(\text{OH})_3$ серо-зеленого или серо-фиолетового цвета:



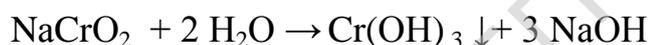
2. ГИДРОКСИД НАТРИЯ, NaOH, образует с катионом Cr^{3+} осадок гидроксида хрома $\text{Cr}(\text{OH})_3$:



При избытке щелочи хрома растворяется с образованием хромита, имеющего красивую ярко-зеленую окраску:

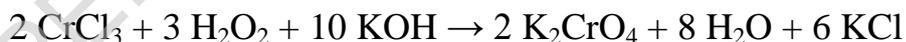


Хромит натрия (в отличие от алюмината натрия AlO_2^-) гидролизуется водой при нагревании с образованием гидроксида хрома:



Выполнение: налейте в первую пробирку 3-4 капли раствора хлорида хрома, а во вторую – 3-4 капли хлорида алюминия, в каждую добавьте 10-12 капель 2М раствора NaOH и нагрейте. Обратите внимание, что в первой пробирке образовавшийся вначале осадок гидроксида хрома при дальнейшем добавлении щелочи растворяется, а при нагревании снова выпадает в виде серо-зеленой массы. Во второй пробирке выпавший осадок гидроксида алюминия растворяется в избытке гидроксида натрия, но при нагревании осадка вновь не образуется.

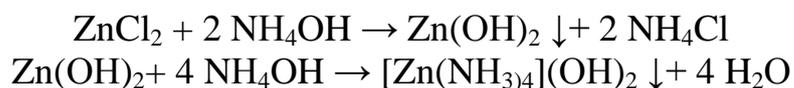
3. ПЕРОКСИД ВОДОРОДА, H_2O_2 , окисляет в щелочной среде ион Cr^{3+} до хромат-иона CrO_4^{2-} :



Выполнение: в пробирку внесите 2 капли раствора CrCl_3 , добавьте по каплям 2 М KOH до выпадения осадка $\text{Cr}(\text{OH})_3$ и его последующего растворения. Прибавьте 5 капель 3 % H_2O_2 и нагрейте на водяной бане. Появится желтая окраска, присущая иону CrO_4^{2-} .

Частные реакции иона Zn^{2+}

1. АММИАК, NH_4OH , образует с катионом Zn^{2+} белый осадок гидроксида цинка $\text{Zn}(\text{OH})_2$, растворимый в избытке реагента с образованием комплексного соединения – аммиаката цинка:



Гидроксид цинка, обладая достаточно большой константой растворимости, растворяется также в NH_4Cl . Поэтому в присутствии соли аммония Zn^{2+} не осаждается в виде гидроксида.

2.КАРБОНАТЫ ЩЕЛОЧНЫХ МЕТАЛЛОВ И АММОНИЯ образуют белый осадок основной соли, состав которой зависит от концентрации раствора и температуры.

Проделайте опыт.

3. ГЕКСАЦИАНОФЕРРАТ (II) КАЛИЯ, $\text{K}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6]$, образует с катионами Zn^{2+} белый осадок двойной соли:



Эта реакция позволяет отличить Zn^{2+} от Al^{3+} , который с гексацианоферратом (II) калия осадка не образует.

Частные реакции иона Sn^{2+}

1. ВОССТАНОВЛЕНИЕ КАТИОНОМ Sn^{2+} СОЛЕЙ ВИСМУТА И РТУТИ (II)



Условия проведения опыта: к анализируемому раствору сначала прибавляют гидроксид натрия или калия до образования K_2SnO_2 или Na_2SnO_2 .

Выполнение: в пробирку налить 4 капли раствора SnCl_2 и 6 капель 2М KOH . Если осадок образовался, отцентрифугируйте его. 3 капли центрифугата поместите в пробирку и добавьте 3 капли нитрата висмута. Подобный опыт проведите с HgCl_2 . при наличии в растворе Sn^{2+} выпадает черный осадок висмута или серый осадок ртути.

РЕАКЦИИ ОБНАРУЖЕНИЯ КАТИОНОВ ПЯТОЙ АНАЛИТИЧЕСКОЙ ГРУППЫ

К пятой аналитической группе относятся катионы Mg^{2+} , Mn^{2+} , Bi^{3+} , Fe^{2+} , Fe^{3+} , Sb^{3+} , Sb^{5+} . Эти элемент, за исключением висмута и магния, имеют переменную валентность и обладают тенденцией к комплексообразованию. Групповым реагентом катионов этой группы является водный раствор аммиака, который осаждает катионы этой группы в виде гидроксидов, нерастворимых в избытке реактива.

Частные реакции иона Mn^{2+}

Растворы солей марганца имеют бледную окраску, в разбавленных растворах – бесцветны.

1. ЩЕЛОЧИ, KOH и $NaOH$, осаждают катионы Mn^{2+} с образованием белого осадка гидроксида марганца (II), растворимого в кислотах, но не растворимого в щелочах:



Условия проведения опыта:

1. Реакцию проводят при $pH=9-10$.
2. Кислород воздуха вызывает изменение окраски осадка вследствие перехода катиона Mn^{2+} в катион Mn^{4+} (за счет образования марганцоватистой кислоты H_2MnO_3).

Выполнение: в пробирку налейте 3 капли раствора сульфата марганца, добавьте 3 капли воды и 4 капли щелочи. Образуется белый осадок, который на воздухе изменяет свою окраску до желто-бурой.

2. АММИАК, NH_4OH , осаждают катионы Mn^{2+} в виде белого осадка гидроксида марганца (II):

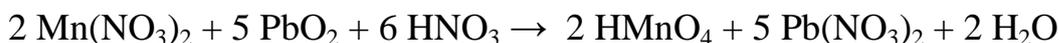


Условия проведения опыта:

1. Реакцию проводят при $pH=9-10$.
2. В присутствии солей аммония осадка не образуется, т.к. они способствуют его растворению.

Выполнение: в пробирку налейте 3 капли раствора сульфата марганца, добавьте 3 капли дистиллированной воды и 4 капли раствора аммиака. Образуется белый осадок, растворимый в минеральных кислотах.

3. ОКИСЛЕНИЕ Mn^{2+} в перманганат-ион MnO_4^- оксидом свинца (IV) PbO_2 (специфическая реакция).



Условия проведения опыта:

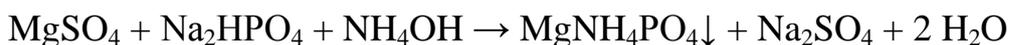
1. Отсутствие Cl^- и избытка ионов Mn^{2+} .
2. Реакция проводится при $pH < 2$.
3. Реакция протекает быстро при нагревании на водяной бане.

Выполнение: в пробирку возьмите немного (на кончике шпателя) оксида свинца (IV), добавьте 5 капель азотной кислоты (или 1 каплю конц. HNO_3) и нагрейте. Если окраска раствора не станет малиновой (значит, нет примеси марганца в PbO_2), то прибавьте каплю разбавленного раствора соли $Mn(NO_3)_2$

и перемешайте раствор. При этом ион Mn^{2+} окисляется в кислоту $HMnO_4$, имеющую характерную малиновую окраску.

Частные реакции иона Mg^{2+}

1. ГИДРОФОСФАТ НАТРИЯ, Na_2HPO_4 , дает с катионами магния в присутствии аммиака и хлорида аммония белый кристаллический осадок фосфата магния-аммония $MgNH_4PO_4$:

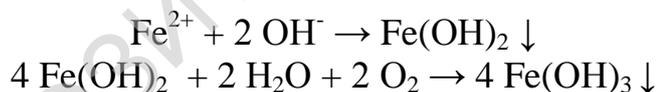


Условия проведения опыта: 1. Избыток катионов NH_4^+ мешает проведению реакции. 2. Реакция проводится в аммиачной среде при $pH = 8$. 3. Катионы всех аналитических групп, кроме первой, мешают проведению реакции.

Выполнение: в пробирку возьмите 3 капли раствора соли магния и смешайте с 4 каплями 2М HCl и 3 каплями гидрофосфата натрия. После этого к раствору прибавляйте по каплям 2М раствор аммиака до образования белого осадка $MgNH_4PO_4$.

Частные реакции иона Fe^{2+}

1. ЩЕЛОЧИ, $NaOH$ и KOH , осаждают катион Fe^{2+} в виде гидроксида железа $Fe(OH)_2$ белого цвета, который на воздухе вследствие частичного окисления кислородом воздуха приобретает серо-зеленый цвет:



Выполнение: в пробирку возьмите 2 капли раствора соли железа (II), добавьте 5 капель дистиллированной воды и 2 капли $NaOH$. Обратите внимание на цвет и характер осадка.

2. АММИАК, NH_4OH , дает с катионами Fe^{2+} осадка гидроксида железа $Fe(OH)_2$:

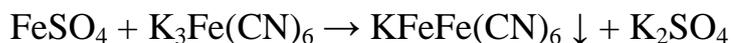


Условия проведения опыта:

1. Реакцию проводят при $pH=12-13$.
2. Присутствие солей аммония препятствует выпадению осадка.

Выполнение: в пробирку возьмите 2 капли раствора сульфата железа (II), добавьте 4 капли дистиллированной воды и 5 капель раствора хлорида аммония, а затем 3 капли раствора аммиака. Проверьте, образуется ли осадок.

3. ГЕКСАЦИАНОФЕРРАТ (III) КАЛИЯ, $K_3Fe(CN)_6$, с ионом Fe^{2+} образует синий осадок примерного состава $KFeFe(CN)_6$, называемый “турбулевой синью”. Осадок нерастворим в кислотах, но разлагается щелочами с выделением гидроксидов Fe (II, III).



Условия проведения опыта:

1. Реакция дает хорошие результаты при $pH=3$.
2. Катионы Fe^{3+} и другие катионы пятой группы не мешают проведению реакции.

Выполнение: в пробирку внесите 3 капли раствора $FeSO_4$, добавьте 5 капель дистиллированной воды и 2 капли раствора реагента и осторожно встряхните. Выпадет синий осадок. Проверьте растворимость его в кислотах и щелочах.

4. ДИМЕТИЛГЛИОКСИМ (реактив Чугаева) с ионом Fe^{2+} в аммиачных растворах образует внутрикислотную соль карминово-красного цвета:



где H_2D – диметилглиоксим

Комплексное соединение Fe^{2+} с диметилглиоксимом хорошо растворимо в воде. Предел обнаружения железа – 8 мкг.

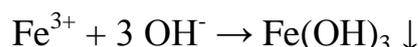
Условия проведения опыта:

1. Реакция проводится в аммиачной среде при $pH=9$.
2. Катионы Mn^{2+} и Ni^{2+} мешают обнаружению Fe^{2+} .

Выполнение: к 2-3 каплям раствора соли железа (II) добавьте каплю реактива Чугаева и каплю раствора аммиака. Раствор окрашивается в красный цвет.

Частные реакции иона Fe^{3+}

1. ЩЕЛОЧИ, $NaOH$ и KOH , и АММИАК, NH_4OH , образуют с катионами железа Fe^{3+} красно-бурый осадок $Fe(OH)_3$, нерастворимый в избытке щелочи и солях аммония:



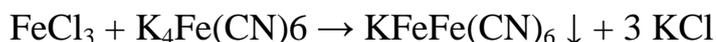
Условия проведения опыта:

1. Реакция проводится при $pH > 7$.
2. Реакцию можно проводить в присутствии солей аммония.

Выполнение: в пробирку внесите 2 капли раствора соли железа (III), добавьте 3 капли дистиллированной воды и 3 капли щелочи. Обратите внимание на характер и цвет осадка. Половину осадка вместе с жидкостью

перелейте в другую пробирку. В первую добавьте 5 капель раствора хлорида аммония, а во вторую 4 капли соляной кислоты. Где будет растворяться осадок? Напишите уравнения реакции.

2. ГЕКСАЦИАНОФЕРАТ (II) КАЛИЯ, $K_4Fe(CN)_6$, с ионом Fe^{3+} образует темно-синий осадок примерного состава $KFeFe(CN)_6$ («берлинская лазурь»), аналогичный по составу «турнбулевой сини»:



Условия проведения опыта:

1. Реакция проводится при $pH < 3$.
2. Свободные щелочи разлагают берлинскую лазурь.

Выполнение: в пробирку внесите 2 капли раствора соли железа (III), добавьте 3 капли дистиллированной воды, 1 каплю HCl и 2 капли раствора реагента. Образуется синий осадок или синее окрашивание.

3. ТИОЦИАНАТ (РОДАНИД) КАЛИЯ (АММОНИЯ), $KSCN$ (NH_4SCN), с ионом Fe^{3+} образует комплексные соединения состава $Fe(SCN)_n^{(3-n)+}$ ярко-красного цвета.



Выполнение: в пробирку внесите 2 капли раствора $FeCl_3$, 2 капли раствора реагента и осторожно встряхните. Раствор окрасится в ярко-красный цвет.

Частные реакции иона Bi^{3+}

1. ГИДРОЛИЗ – одна из характерных реакций на висмут.

Условия проведения опыта:

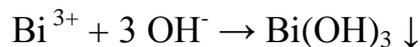
1. Реакция гидролиза лучше проводить с хлоридом висмута, так как образующийся при реакции хлорид висмутила $BiOCl$ менее растворим, чем, например, нитрат висмутила $BiONO_3$.
2. Хлорид висмутила не растворяется в винной кислоте (в отличие от хлорида стибила $SbOCl$).

Выполнение: возьмите хлорид висмута и сильно разбавьте водой. При этом выпадает белый осадок основной соли хлорида висмута:



Образовавшаяся основная соль неустойчива, выделяет молекулу воды, образуя новую основную соль – хлорид висмутила $BiOCl$.

ЩЕЛОЧИ, **NaOH** и **KOH**, дают с катионами железа Bi^{3+} белый осадок гидроксида висмута $\text{Bi}(\text{OH})_3$, растворимый в кислотах, но нерастворимый в щелочах:



Выполнение: возьмите в пробирку внесите 3 капли хлорида висмута и прибавьте 2 капли раствора щелочи. Выпадает белый осадок.

Частные реакции иона Sb^{3+}

1. ГИДРОЛИЗ. При действии воды на соли сурьмы они подвергаются гидролизу в большей степени, чем соли висмута:



Условия проведения опыта:

1. pH среды должен быть не меньше 3-4. В избытке кислоты осадок может не выделиться.

2. Наличие винной кислоты в растворе препятствует выпадению осадка (в отличие от соединений висмута).

Выполнение: несколько капель раствора соли сурьмы разбавьте водой – выпадает белый осадок хлорида стибила или хлорида антимоната.

2. ТИОСУЛЬФАТ НАТРИЯ, $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$, дает с катионами Sb^{3+} красный осадок сероокиси сурьмы (III) Sb_2OS_2 :



Условия проведения опыта:

1. Избыток серной кислоты разлагает реагент.

2. Реакцию проводят при нагревании.

3. Наличие катионов Bi^{3+} , Cu^{2+} , Hg^{2+} и др., образующих труднорастворимые сульфиды, мешает проведению реакции.

Выполнение: в пробирку налейте 2 капли раствора соли хлорида сурьмы (III), добавьте каплю серной кислоты и 5-6 капель воды, бросьте кристаллик тиосульфата натрия и нагрейте. Наблюдайте появление осадка.

Частные реакции иона Sb^{5+}

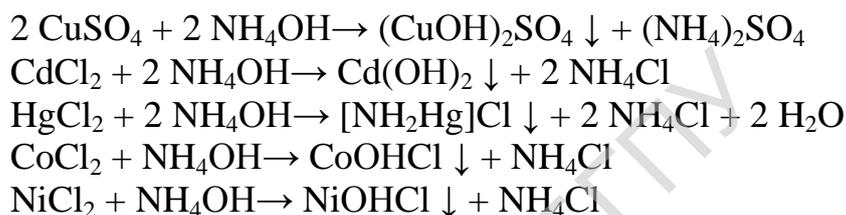
1. ГИДРОЛИЗ. При разбавлении растворов солей сурьмы водой образуется белый осадок (основная соль сурьмы), растворимый в избытке соляной Кислоты:



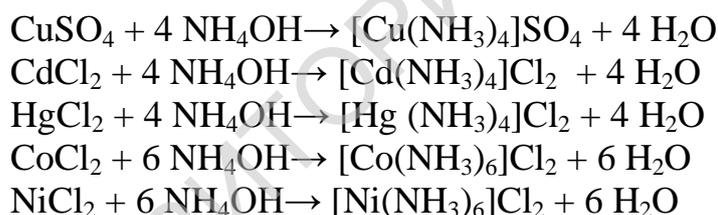
РЕАКЦИИ ОБНАРУЖЕНИЯ КАТИОНОВ ШЕСТОЙ АНАЛИТИЧЕСКОЙ ГРУППЫ

Шестая аналитическая группа катионов – это ионы Cu^{2+} , Hg^{2+} , Cd^{2+} , Co^{2+} , Ni^{2+} . Групповым реагентом катионов этой группы является водный раствор аммиака, при избытке которого образуются растворимые в воде комплексные соединения – аммиакаты. Все катионы этой группы характеризуются способностью к комплексообразованию, что можно использовать для их обнаружения, маскирования и разделения.

Раствор аммиака (не в избытке) взаимодействует с катионами шестой группы с образованием различных соединений:



Концентрированный раствор аммиака в избытке дает растворимые комплексные соли:

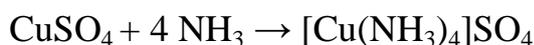


Растворы аммиакатов довольно устойчивы, за исключением аммиаката кобальта, который под влиянием кислорода воздуха переходит в аммиакат кобальта (III), имеющий вишнево-красный цвет.

Сероводород из нейтральных растворов осаждает все катионы шестой группы в виде сульфидов. Сульфиды меди, ртути (II), никеля и кобальта черного цвета, сульфид кадмия - желтого.

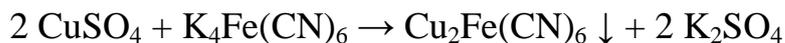
Частные реакции иона Cu^{2+}

1. АММИАК, NH_3 (25 %-ный раствор), взятый в избытке, образует с ионом Cu^{2+} устойчивый аммиачный комплекс $[\text{Cu}(\text{NH}_3)_4]^{2+}$ ярко-синего цвета.



Выполнение: в пробирку внесите 2 капли раствора CuSO_4 , 1-2 капли 25 % NH_3 и осторожно встряхните. Появится ярко-синяя окраска.

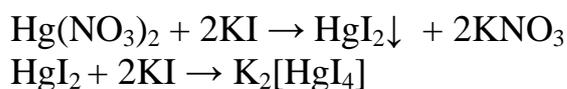
2. ГЕКСАЦИАНОФЕРАТ(II) КАЛИЯ, $K_4Fe(CN)_6$, образует с ионом Cu^{2+} малорастворимое соединение $Cu_2Fe(CN)_6$ красно-бурого цвета.



Выполнение: в пробирку внесите 2 капли раствора $CuSO_4$ и 2 капли раствора реагента. Осторожно встряхните. Выпадет красно-бурый осадок

Частные реакции иона Hg^{2+}

1. ИОДИД КАЛИЯ, KI , образует с катионами Hg^{2+} красный осадок иодида ртути HgI_2 , растворимый в избытке реагента



При действии NH_3 или ионов аммония и концентрированного раствора щелочи на раствор, содержащий комплексные ионы $[HgI_4]^{2-}$, выпадает характерный красно-бурый осадок (реакция Несслера).

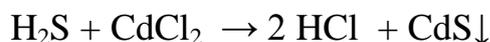
Условия проведения опыта:

1. Реакцию проводят при рН меньше 5.
2. Избыток иодида калия приводит к растворению осадка.
3. Катионы всех аналитических групп, кроме Ag^+ и Pb^{2+} , не мешают проведению реакции.

Выполнение: в пробирку налейте 5 капель нитрата ртути и осторожно опустите в нее палочку, смоченную раствором иодида калия. Вокруг палочки образуется ярко-красное кольцо, которое быстро исчезает.

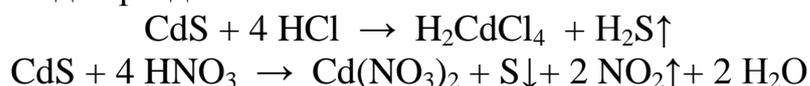
Частные реакции иона Cd^{2+}

1. СЕРОВОДОРОД, H_2S , или СУЛЬФИД НАТРИЯ, Na_2S , дают с катионами Cd^{2+} желтый осадок сульфида кадмия:



Условия проведения опыта:

1. Реакцию проводят в уксуснокислой среде.
2. Окислители мешают проведению реакции.
3. Проведению реакции мешает ион Cu^{2+} , образующий в этих условиях темно-коричневый осадок CuS . Однако CdS более растворим, чем CuS , и поэтому его, в отличие от CuS , можно растворить не только в концентрированной HNO_3 , но и в концентрированной HCl , чем можно воспользоваться для разделения Cu^{2+} и Cd^{2+}



Выполнение: проделайте опыт и проверьте растворимость сульфида кадмия в соляной и уксусной кислотах.

Частные реакции иона Co^{2+}

Катион Co^{2+} имеет в водных растворах розово-фиолетовую окраску.

1. СОЛЯНАЯ КИСЛОТА, HCl (концентрированная), образует с ионом Co^{2+} комплексное соединение CoCl_4^{2-} синего цвета.



Условия проведения опыта: проведению реакции мешает ион Fe^{3+} .

Выполнение: на кусочек фильтровальной бумаги нанесите капилляром с оттянутым кончиком 1 каплю раствора CoCl_2 и обработайте парами HCl , подержав бумажку над склянкой с концентрированной HCl . Появится синее пятно.

2. ТИОЦИОНАТ (РОДАНИД) АММОНИЯ (или калия), NH_4SCN , образует с ионом Co^{2+} окрашенные в сине-голубой цвет комплексные соединения различного состава общей формулы $\text{Co}(\text{SCN})_n^{(2-n)+}$:



Ион $[\text{Co}(\text{SCN})_4]^{2-}$ неустойчив и легко распадается в водных растворах.

Условия проведения опыта:

1. Для уменьшения диссоциации комплекса вводят большой избыток роданида аммония.

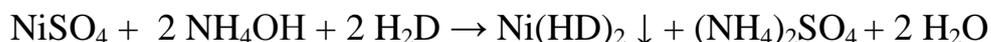
2. Реакцию ведут в присутствии экстрагента - изоамилового спирта.

Выполнение: в пробирку налейте 5 капли раствора соли кобальта (II), добавьте твердый тиоционат аммония (калия), 10 капель смеси эфира с амиловым спиртом и взболтайте. Кольцо амилового спирта окрашивается в синий цвет.

Частные реакции иона Ni^{2+}

В водных растворах соли Ni^{2+} имеют зеленую окраску.

1. ДИМЕТИЛГЛИОКСИМ (реактив Чугаева) образует с ионами Ni^{2+} характерный ало-красный осадок внутрикомплексной соли:



где H_2D – диметилглиоксим

Условия проведения опыта:

1. Реакция протекает при $\text{pH}=6-9$ (аммиачная среда).
2. При наличии в растворе иона Fe^{2+} его предварительно окисляют перекисью водорода до Fe^{3+} .
3. Ионы Cu^{2+} и Co^{2+} мешают проведению реакции и должны быть удалены, так как образуют с диметилглиоксимом окрашенные соединения.

Выполнение: в пробирку возьмите 2 капли раствора соли никеля, добавьте 2 капли концентрированного аммиака и 2 капли этанольного раствора диметилглиоксима. Наблюдайте выпадение осадка.

2. ГИДРОФОСФАТ НАТРИЯ, Na_2HPO_4 , образует зеленый осадок $\text{Ni}_3(\text{PO}_4)_2$, растворимый в кислотах, в том числе в уксусной. Осадок растворим также в аммиаке, но не растворяется в щелочах.

РЕПОЗИТОРИЙ БГПУ

Качественный химический анализ анионов

В большинстве случаев анионы открываются дробным методом. Групповые реактивы используются не для отделения группы, а для обнаружения анионов группы. В основу классификации анионов положено различие в растворимости солей бария и серебра.

По наиболее распространенной классификации все анионы делятся на три аналитические группы.

Классификация анионов

Группа	Анионы	Групповой реактив	Характеристика группы
1	SO_4^{2-} , SO_3^{2-} , CO_3^{2-} , PO_4^{3-} , SiO_3^{2-}	BaCl_2 в нейтральном или слабощелочном растворе	Соли бария нерастворимы в воде
2	Cl^- , Br^- , I^- , S^{2-}	AgNO_3 в присутствии HNO_3	Соли серебра нерастворимы в воде и в разбавленной азотной кислоте
3	NO_3^- , NO_2^- , CH_3COO^-	Группового реагента нет	Соли бария и серебра нерастворимы в воде

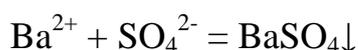
Первая аналитическая группа анионов



Бариевые соли анионов первой группы не растворяются в воде. Но эти соли, за исключением сульфата бария BaSO_4 , хорошо растворимы в разбавленных кислотах. Поэтому выделить анионы этой группы в виде осадка групповым реактивом BaCl_2 можно только в нейтральной или слабощелочной среде.

РЕАКЦИИ СУЛЬФАТ-АНИОНА SO_4^{2-}

Хлорид бария BaCl_2 образует с анионом SO_4^{2-} белый осадок BaSO_4 :

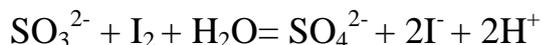


Сульфат бария BaSO_4 в кислотах не растворяется.

Опыт: Налейте в пробирку 3-4 капли раствора сульфата натрия Na_2SO_4 и добавьте 2-3 капли раствора хлорида бария. Проверьте растворимость осадка.

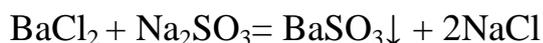
РЕАКЦИИ СУЛЬФИТ-АНИОНА SO_3^{2-}

1. **Иодная или бромная вода** при взаимодействии с растворами сульфитов обесцвечивается:



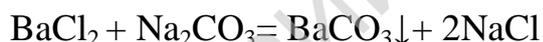
Опыт: Налейте в пробирку 4-5 капель сульфита натрия, добавьте 5 капель раствора серной кислоты и 2 капли иода. Раствор почти обесцвечивается.

2. **Хлорид бария BaCl_2** образует с анионом SO_3^{2-} белый осадок сульфита бария BaSO_3 , растворимый в кислотах:

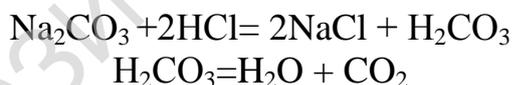


РЕАКЦИИ КАРБОНАТ АНИОНА CO_3^{2-}

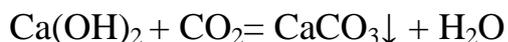
1. **Хлорид бария BaCl_2** осаждает анион CO_3^{2-} с образованием белого осадка карбоната бария BaCO_3 , растворимого в кислотах (кроме серной кислоты):



2. **Кислоты** разлагают соли угольной кислоты с выделением углекислого газа:



Оксид углерода можно обнаружить известковой водой (насыщенный раствор $\text{Ca}(\text{OH})_2$):

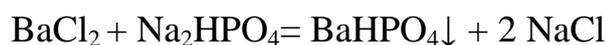


Опыт. В пробирку поместите 5 капель раствора Na_2CO_3 и прилейте такой же объем соляной кислоты. Медленно по каплям добавьте 2-3 капли известковой воды. Наблюдайте помутнение известковой воды. Следует иметь в виду, что помутнение скоро может исчезнуть вследствие образования кислой соли:

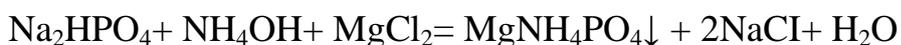


РЕАКЦИИ ФОСФАТ-АНИОНА PO_4^{3-}

1. **Хлорид бария BaCl_2** образует с анионом PO_4^{3-} белый осадок фосфата бария BaHPO_4 , растворимый в кислотах (кроме H_2SO_4):



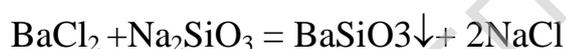
2. Магнезиальная смесь (смесь MgCl_2 , NH_4OH и NH_4Cl) с анионами PO_4^{3-} образует белый кристаллический осадок MgNH_4PO_4 :



Опыт. К 5 каплям хлорида магния прибавьте несколько капель раствора аммиака, образовавшийся осадок гидроксида магния растворите, добавляя хлорид аммония, а затем прибавьте несколько капель Na_2HPO_4 .

РЕАКЦИИ СИЛИКАТ-АНИОНА SiO_3^{2-}

1. Хлорид бария BaCl_2 образует с анионами SiO_3^{2-} белый осадок силиката бария BaSiO_3 :

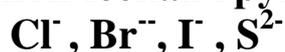


2. Разбавленные кислоты образуют с концентрированными растворами силикатов белый студенистый осадок (гель) кремниевой кислоты:



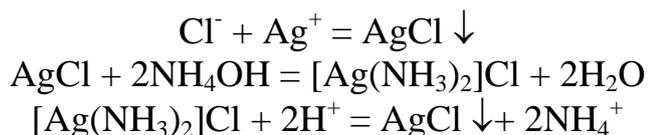
Если осадок на холоде не образуется, то раствор необходимо нагреть.

Вторая аналитическая группа анионов



Групповым реагентом на анионы второй группы является нитрат серебра в присутствии разбавленной азотной кислоты.

Нитрат серебра AgNO_3 образует с анионом Cl^- белый творожистый осадок хлорида серебра AgCl , нерастворимый в воде и кислотах. Осадок растворяется в аммиаке, при этом образуется комплексная соль серебра $[\text{Ag}(\text{NH}_3)_2]\text{Cl}$. При действии азотной кислоты комплексный ион разрушается, и хлорид серебра снова выпадает в осадок. Эти свойства солей серебра используются для открытия аниона Cl^- . Реакции протекают в такой последовательности:

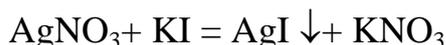


РЕАКЦИИ АНИОНА Br⁻

Нитрат серебра AgNO₃ образует с анионом Br⁻ желтоватый осадок бромида серебра AgBr, нерастворимый в азотной кислоте и плохо растворимый в аммиаке.

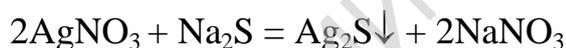
РЕАКЦИИ АНИОНА I⁻

Нитрат серебра AgNO₃ образует с анионами I⁻ желтый осадок иодида серебра AgI, нерастворимый в азотной кислоте и растворе аммиака (в отличие от AgCl):

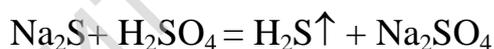


РЕАКЦИИ СУЛЬФИД - АНИОНА S²⁻

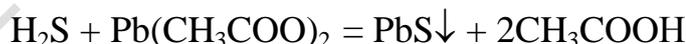
1. Нитрат серебра AgNO₃ образует с анионом S²⁻ черный осадок сульфида серебра Ag₂S, который нерастворим в растворе аммиака, но растворяется при нагревании в разбавленной азотной кислоте:



2. Кислоты (H₂SO₄, HCl) при действии на сульфиды разлагают их с образованием сероводорода:



Сероводород можно обнаружить по запаху, а также по почернению бумаги, смоченной раствором ацетата свинца Pb(CH₃COO)₂ при поднесении ее к отверстию пробирки:



Третья аналитическая группа анионов NO₃⁻, NO₂⁻, CH₃COO⁻

Характерной особенностью этой группы является растворимость солей бария и серебра. Поэтому хлорид бария и нитрат серебра не осаждают анионы третьей группы. Следовательно, группового реагента нет.

РЕАКЦИИ НИТРАТ - АНИОНА NO₃⁻

1. Дифениламин (C₆H₅)₂NH с анионом NO₃⁻ образует интенсивное синее окрашивание.

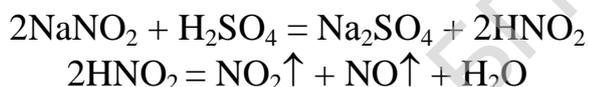
Опыт. На чистое и сухое часовое стекло поместите 4-5 капель раствора дифениламина в концентрированной серной кислоте. Внесите туда же стеклянной палочкой каплю испытуемого раствора и перемешайте. В присутствии аниона NO_3^- появляется интенсивно синяя окраска раствора вследствие окисления дифениламина. Аналогичное окрашивание дает и анион NO_2^- .

2. Сульфат железа(II) с анионом NO_3^- в концентрированном растворе серной кислоты образует комплексную соль бурого цвета $[\text{Fe}(\text{NO})]\text{SO}_4$.

РЕАКЦИИ НИТРИТ - АНИОНА NO_2^-

Анион NO_2^- можно отличить от аниона NO_3^- следующими реакциями:

Кислоты разлагают все нитриты с выделением оксидов азота:



РЕАКЦИИ АЦЕТАТ - АНИОНОВ CH_3COO^-

1. Серная кислота, взаимодействуя с ацетатами, вытесняет из них свободную уксусную кислоту, которая, улетучиваясь при нагревании, придает раствору специфический запах уксуса.

2. Хлорид железа FeCl_3 при взаимодействии с растворами ацетатов образует ацетат железа, который легко подвергается гидролизу:



Опыт. К 6 каплям испытуемого раствора прибавьте столько же хлорида железа FeCl_3 . При этом образуется красно-бурый ацетат железа. При разбавлении раствора водой в 2-3 раза и нагревании выпадает осадок основной соли $\text{Fe}(\text{CH}_3\text{COO})(\text{OH})_2$.

**Задания для самостоятельной работы по темам
«Закон действующих масс. Химическое равновесие в растворах
электролитов», «Приготовление растворов заданной концентрации »**

1. Рассчитайте ионную силу водных растворов, содержащих в 1 л: а) 0,01 моль калия хлорида; б) 0,01 моль железа (III) хлорида; в) 0,01 моль алюминия сульфата. *Ответ: 0,01; 0,06; 0,15*
2. Рассчитайте ионную силу водного раствора, содержащего в 1 л по 0,05 моль калия хлорида, стронция нитрата и уксусной кислоты. *Ответ: 0,20*
3. Рассчитайте ионную силу раствора, образовавшегося через некоторое время после смешивания 0,5 л раствора натрия сульфата с концентрацией 0,02 моль/л и 0,5 л раствора бария хлорида с концентрацией 0,02 моль/л.
Ответ: 0,02
4. Рассчитайте активности катионов и анионов в растворах, указанных в задаче 1. Справочные значения коэффициентов активности равны:
а) $I_c = 0,001$; $f(K^+) = f(Cl^-) = 0,899$;
б) $I_c = 0,06$; $f(Fe^{3+}) = 0,232$; $f(Cl^-) = 0,795$
в) $I_c = 0,15$; $f(Al^{3+}) = 0,15$; $f(SO_4^{2-}) = 0,425$
*Ответ: а) $a(K^+) = a(Cl^-) = 0,009$; б) $a(Fe^{3+}) = 0,002$; $a(Cl^-) = 0,024$
в) $a(Al^{3+}) = 0,003$; $a(SO_4^{2-}) = 0,013$.*
5. Сколько граммов хлорида натрия потребуется для приготовления 400 г 15% -ного раствора? *Ответ: 60 г.*
6. Сколько граммов технического едкого натра, содержащего 75 % NaOH, потребуется для приготовления 1500 г 10 % - ного раствора? *Ответ: 154,6 г.*
7. Требуется приготовить 250 г 3 % -ного раствора буры. Сколько граммов десятиводного тетрабората натрия $Na_2B_4O_7$ и воды необходимо для этого?
Ответ: 14 г, 236 г.
8. Сколько граммов и какой объем 36%-ной соляной кислоты потребуется для приготовления 5 л 0,2М раствора?(плотность равна 1,179). *Ответ: 101 г.*
9. Сколько литров 1М раствора можно приготовить из 100 мл 96% -ного раствора серной кислоты? *Ответ: 1,8 л.*

Задания для самостоятельной работы по теме «Гетерогенные равновесия в системе осадок - насыщенный раствор малорастворимого электролита и их роль в аналитической химии»

Вопросы

1. Понизится или повысится растворимость AgBr при добавлении в раствор: а) 0,1 М KBr ; б) 0,1 М KNO_3 ?
2. Одинакова ли растворимость MgF_2 и CaCO_3 , если известно, что их константы растворимости близки между собой?

Задачи

1. Рассчитайте массовую растворимость гидроксида магния (в г/л) при 25 С°. Константа растворимости $\text{Mg}(\text{OH})_2$ равна $6 \cdot 10^{-10}$.
2. В 1 л насыщенного раствора иодида свинца (II) содержится $6,0 \cdot 10^{-1}$ г соли. Вычислите константу растворимости иодида свинца (II).
3. По растворимости MgNH_4PO_4 , равной $8,6 \cdot 10^{-3}$ г/л, найти его константу растворимости.
4. Рассчитайте растворимость соли CaCrO_4 в моль/л и г/л: а) с учетом коэффициентов активности; б) без учета коэффициентов активности. Константа растворимости хромата кальция равна $7,1 \cdot 10^{-4}$
5. Рассчитайте, выпадет ли осадок при сливании равных объемов 0,001М растворов хлорида стронция и сульфата калия. Константа растворимости сульфата стронция равна $3,2 \cdot 10^{-7}$
6. Подсчитать, во сколько раз меньше растворимость AgCl ($K_s = 1,78 \cdot 10^{-10}$) в 0.01М растворе NaCl по сравнению с растворимостью в чистой воде.
7. Как повлияет на растворимость оксалата кальция ($K_s = 2,3 \cdot 10^{-9}$) присутствие в растворе 0.1М KCl ?
8. Вычислите, во сколько раз растворимость фосфата железа (III) в чистой воде меньше растворимости в 0,22 М растворе сульфата натрия. $K_s(\text{FePO}_4) = 1,3 \cdot 10^{-22}$.
9. В какой последовательности и при какой концентрации карбонат - ионов будет происходить осаждение карбонатов при постепенном приливании соды к смеси ионов Ba^{2+} , Sr^{2+} , Ca^{2+} , взятых в одинаковых количествах 0,5М растворов?
10. Вычислите, выпадает ли осадок оксалата кальция при смешивании насыщенного раствора сульфата кальция с равным объемом оксалата аммония, содержащим 0,0248 г этой соли в 1л, если $K_s(\text{CaSO}_4) = 2,37 \cdot 10^{-5}$, а $K_s(\text{CaC}_2\text{O}_4) = 2,3 \cdot 10^{-9}$.

Литература:

1. И.К.Цитович. Курс аналитической химии.
2. А.П. Крешков. Основы аналитической химии, т.1.
3. А.М. Васильев. Сборник задач по аналитической химии.

**Задания для самостоятельной работы по теме
"Гравиметрический анализ"**

1. Рассчитайте навеску сульфида железа (II), содержащего около 30% серы, необходимую для определения в нем серы в виде сульфата бария.
2. Какую навеску сульфата меди $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ следует взять для анализа на содержание меди, если она определяется в виде оксида меди (II) после осаждения гидроксида.
3. Какой объем 0,25 М раствора щавелевой кислоты требуется для осаждения кальция из 0,3269 г кристаллогидрата нитрата кальция $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$?
4. Какой объем 10 % -ного раствора хлороводородной кислоты потребуется для растворения 0,5 г известняка, содержащего около 90 % карбоната кальция?
5. Осадок, содержащий 0,3000 г карбоната кальция, промыт 300 см^3 воды. Сколько граммов карбоната кальция будет растворено и какой процент от массы осадка составит его потеря?
6. На сколько граммов уменьшится масса осадка оксалата кальция после промывания его: а) 250 см^3 дистиллированной воды; б) 250 см^3 1 % -ного раствора оксалата аммония (плотность принять равной 1)?
7. Навеска 0,8644 г технического карбоната кальция превращена в весовую форму сульфата кальция, масса которой 0,8500 г. Найти процентное содержание кальция в образце известняка.
8. Из навески соли железа получено 0,1652 г прокаленного осадка оксида железа(III). Сколько граммов железа содержалось в навеске?
9. В 100 г насыщенного раствора сульфида мышьяка (III) содержится $2,0 \cdot 10^{-5}$ г соли. Определить его константу растворимости
10. Определить молярную и массовую растворимости оксалата магния, если его константа растворимости равна $8,6 \cdot 10^{-5}$.
11. Сколько граммов осадка SrCO_3 перейдет в раствор, если промыть его 250 см^3 жидкости, приготовленной из 500 мл воды и 5,3 г безводной соли?
12. Какой объем соляной кислоты ($\rho = 1,17 \text{ г/см}^3$) потребуется для осаждения серебра в виде AgCl из 2,0 г сплава, содержащего 22% Ag , при использовании полуторного избытка осадителя?
13. Вычислить массовую долю Ag в сплаве, если из навески сплава массой 0,2466 г после соответствующей обработки получили 0,2675 г AgCl .

Задания для самостоятельной работы по теме

"Кислотно – основные равновесия и их роль в аналитической химии»"

1. Вычислите рН раствора цианистоводородной кислоты при $c(\text{HCN}) = 0,5$ моль/л, если константа ионизации ее равна $7,2 \times 10^{-10}$.
2. К 15мл 0,1М раствора КОН добавлено 17,5мл 0.084 М раствора HCl. Вычислить рН раствора
3. К 15 мл 0,03М раствора муравьиной кислоты прибавлено 12 мл 0,15 М раствора формиата калия. Вычислить рН этой смеси. ($K=1,77 \times 10^{-4}$)
4. Вычислите рН раствора аммиака при $c(\text{NH}_3 \times \text{H}_2\text{O})=0,01$ моль/л, его константа ионизации равна $1,8 \times 10^{-5}$.
5. Рассчитать рН полученного раствора, если к 100 мл 0,0375М раствора уксусной кислоты прибавили 0,102 г ацетата натрия. ($K(\text{CH}_3\text{COOH}) = 1,75 \times 10^{-5}$).
6. Вычислите рН 0,01%-ного раствора муравьиной кислоты; если ее константа ионизации равна 2×10^{-4} .
7. К 25 мл 0,1120 М раствора КОН добавлено 10,5 мл 0,1396 М раствора соляной кислоты. Вычислите рН раствора.
8. Смешано 10 мл 0,2 М раствора хлороводородной кислоты и 20 мл 0,3 М раствора аммиака ($K=1,8 \times 10^{-5}$). . Вычислить рН полученного раствора
9. Чему равен рН раствора, если к воде объемом 1 дм³ прибавить 2 г гидроксида калия и 40см³ раствора с массовой долей уксусной кислоты равной 30%. Плотность раствора уксусной кислоты принять равной 1 г/см³.
Ответ: 4,07.
10. Чему будет равен рН раствора, если смешать равные объемы раствора ацетата натрия (с массовой долей 0,005) и раствора уксусной кислоты (с массовой долей 0,005). $K_a(\text{CH}_3\text{COOH})=1,75 \times 10^{-5}$. *Ответ: 4,6.*
11. Какова должна быть молярная концентрация хлорида аммония, добавленного к раствору аммиака с молярной концентрацией, равной 0,1 моль/дм³, чтобы рН раствора стал равен 8. $K_a(\text{NH}_4\text{OH})= 1,76 \times 10^{-5}$.
Ответ: 1,76 моль/дм³.
12. В буферный раствор объемом 1 дм³, содержащий 0,1 моль NH₄OH и 0,1 моль NH₄NO₃, добавили 2,00 см³ раствора азотной кислоты с концентрацией 5 моль \ дм³. Как при этом изменится рН раствора?
Ответ: 9,16.
13. Вычислить рН 2%-ного раствора уксусной кислоты и 1,5%-ного раствора аммиака (рК смотри в предыдущих задачах).
Ответ: 2,4; 11,6.
14. Смешано 100 см³ 1% -ного раствора азотной кислоты и 100 см³ 1% -ного раствора гидроксида натрия. Вычислить рН раствора после смешивания реактивов. *Ответ: 12,0.*

ВОПРОСЫ ДЛЯ ПОДГОТОВКИ К ЭКЗАМЕНУ ПО АНАЛИТИЧЕСКОЙ ХИМИИ
(утверждены на заседании кафедры химии 26.11.2015, протокол № 4)

1. Предмет и задачи АХ. Научное и практическое значение АХ. Классификация методов: химические, физико-химические и биологические. Качественный и количественный анализ. Понятие об аналитическом сигнале.
2. Пробоотбор (газов, жидкостей, твердых веществ). Пробоподготовка: высушивание, разложение, устранение влияния мешающих компонентов, перевод пробы в раствор. Разделение и концентрирование.
3. Качественный химический анализ. Аналитические признаки. Типы аналитических реакций. Аналитические реагенты: групповые, характерные, специфические. Основные качественные реакции на неорганические катионы и анионы.
4. Закон действующих масс. Химическое равновесие. Концентрационная и термодинамическая константы химического равновесия.
5. Теории кислот и оснований. Сила кислот и оснований. Амфолиты. Ионное произведение воды. Сильные и слабые электролиты.
6. Ионная сила раствора. Теория сильных электролитов Дебая – Хюккеля. Активность ионов. Коэффициент активности ионов и его связь с ионной силой раствора.
7. Расчет рН растворов сильных и слабых кислот и оснований. Буферные растворы: механизм действия и их применение в анализе. Вывод формул для расчета рН ацетатного и аммиачного буферов. Применение буферных систем в анализе.
8. Гетерогенные равновесия в системе осадок – насыщенный раствор. Растворимость осадков. Константа растворимости. Истинная термодинамическая и концентрационная константы растворимости. Условие образования осадков. Фракционное (дробное) осаждение.
9. Факторы, влияющие на растворимость осадков: рН, комплексообразование, добавление одноименных с осадком ионов, солевой эффект. Общие рекомендации при получении кристаллических осадков.
10. Гравиметрический анализ: сущность, классификация (методы отгонки, осаждения, выделения). Основные этапы гравиметрического анализа. Выбор осадителя, требования к осаждаемой и гравиметрической формам.
11. Практическое применение гравиметрического анализа: определение влажности веществ и гигроскопической влаги методом отгонки.
12. Практическое применение гравиметрического анализа: определение массовой доли алюминия в алюмокалиевых квасцах методом осаждения.
13. Титриметрический анализ. Сущность метода. Классификация. Требования, предъявляемые к реакциям в титриметрическом анализе. Виды титриметрических определений: прямое, обратное, заместительное титрование.
14. Стандартные растворы. Первичные стандарты, требования к ним, примеры первичных стандартов. Вторичные стандартные растворы. Стандартизация. Методы пипетирования и отдельных навесок. Фиксаналы.
15. Теории индикаторов: ионная и хромофорная. Интервал перехода индикаторов. Показатель титрования. Примеры кислотно-основных индикаторов и механизм их действия.
16. Кривые титрования. Точка стехиометричности и конечная точка титрования. Скачок титрования. Факторы, влияющие на величину скачка титрования.
17. Построение кривой титрования «сильная кислота - сильное основание».
18. Построение кривой титрования «слабая кислота - сильное основание».
19. Построение кривой титрования многоосновных кислот (на примере ортофосфорной кислоты).
20. Кислотно-основное титрование: сущность метода, классификация. Алкалометрия: титранты, приготовление стандартных растворов, выбор индикатора.
21. Приготовление и стандартизация раствора гидроксида натрия по щавелевой кислоте методом пипетирования: уравнение реакции, вывод формулы, выбор индикатора.
22. Приготовление и стандартизация раствора гидроксида натрия по щавелевой кислоте методом отдельных навесок: уравнение реакции, вывод формулы, выбор индикатора.
23. Приготовление и стандартизация раствора гидроксида натрия по хлороводородной кислоте методом пипетирования: уравнение реакции, вывод формулы, выбор индикатора.

24. Практическое применение алкаиметрии: анализ кислотности молока прямым титрованием (уравнение реакции, вывод формулы, выбор индикатора); определение массовой доли карбоната кальция в известняке обратным титрованием (уравнение реакции, вывод формулы, выбор индикатора). Титрование ортофосфорной кислоты двумя способами (уравнения реакций, вывод формул, выбор индикаторов).
25. Ацидиметрическое титрование. Приготовление и стандартизация раствора хлороводородной кислоты по буре (уравнение реакции, вывод формулы, выбор индикатора). Практическое применение ацидиметрии: определение карбонатной жесткости воды (уравнение реакции, вывод формулы, выбор индикатора).
26. Комплексометрическое титрование: сущность метода, классификация. Комплексометрия. Комплексоны – примеры, особенности взаимодействия с катионами металлов. Металлохромные индикаторы, требования, предъявляемые к ним и механизм действия. Важнейшие универсальные и специфические металлохромные индикаторы.
27. Примеры практического применения комплексометрического титрования: определение общей жесткости воды (уравнение реакции, вывод формулы, выбор индикатора), определение концентрации кальция и магния при совместном присутствии (уравнение реакции, вывод формулы, выбор индикатора).
28. Жесткость воды (общая, карбонатная, некарбонатная) – способы определения, уравнения реакции, вывод формул.
29. Окислительно-восстановительное титрование: сущность, классификация методов, индикаторы, способы фиксации конечной точки титрования.
30. Перманганатометрия в кислой, нейтральной и щелочной средах: уравнения реакций. Примеры прямого, обратного, заместительного перманганатометрического титрования.
31. Приготовление титранта перманганата калия и его стандартизация по щавелевой кислоте (уравнение реакции, вывод формулы, условия титрования).
32. Примеры практического применения перманганатометрии: определение концентрации ионов железа в растворе (уравнение реакции, вывод формулы, условия титрования).
33. Дихроматометрия: сущность метода, уравнение реакции. Приготовление стандартных растворов титранта дихромата калия. Окислительно-восстановительные индикаторы.
34. Практическое применение метода дихроматометрии: определение концентрации ионов Fe (II) в растворе (уравнение реакции, вывод формулы, индикатор, условия титрования).
35. Йодометрия и иодидометрия. Система иод-иодид как окислитель или восстановитель: уравнения реакций, индикаторы, условия проведения анализа.
36. Стандартизация раствора тиосульфата натрия по дихромату калия методом заместительного титрования (уравнения реакций, вывод формулы, условия титрования, индикатор).
37. Практическое применение йодиметрии: определение концентрации ионов меди в растворе (уравнения реакций, вывод формулы, условия титрования, индикатор).
38. Осадительное титрование: особенности метода, построение кривой осадительного титрования. Аргентометрия. Метод Мора (уравнения реакций, условия титрования, индикатор). Метод Фольгарда (уравнения реакций, условия титрования, индикатор). Метод Фаянса – механизм действия адсорбционных индикаторов.
39. Общая характеристика физико-химических методов анализа и их классификации. Достоинства и ограничения физико-химических методов анализа.
40. Основные приемы определения и расчета концентраций в физико-химических методах. Прямые измерения (метод градуировочного графика, метод молярного свойства, метод добавок), косвенные методы (методы титрования).
41. Общая характеристика электрохимических методов. Классификация. Электрохимические ячейки. Индикаторный электрод и электрод сравнения.
42. Потенциометрия. Сущность, классификация. Измерение электродного потенциала. Обратимость электродов. Электроды 1 и 2 рода. Уравнение Нернста для металлических электродов, водородного электрода, хлорсеребряного электрода, каломельного электрода.
43. Общая характеристика оптических методов. Молекулярная абсорбционная спектроскопия (спектрофотометрия). Основной закон светопоглощения Бугера–Ламберта–Бера.
44. Основные принципы хроматографического анализа: сущность, классификация методов.