

ХИМИЯ

АНАЛИТИЧЕСКАЯ ХИМИЯ

*Методические указания к самостоятельным работам
для студентов бакалавриата направления 22.03.02*

**САНКТ-ПЕТЕРБУРГ
2019**

Министерство науки и высшего образования Российской Федерации
Федеральное государственное бюджетное образовательное
учреждение высшего образования
Санкт-Петербургский горный университет

Кафедра общей химии

ХИМИЯ

АНАЛИТИЧЕСКАЯ ХИМИЯ

*Методические указания к самостоятельным работам
для студентов бакалавриата направления 22.03.02*

САНКТ-ПЕТЕРБУРГ
2019

УДК 541.1.076 (073)

ХИМИЯ. Аналитическая химия: Методические указания к самостоятельным работам / Санкт-Петербургский горный университет. Сост.: *П.В. Згонник, А.А. Кужаева*. СПб, 2019. 51 с.

Методические указания предназначены для работы студентов во втором семестре при их подготовке к выполнению практических занятий, решению домашних и контрольных работ по общей химии.

Методические указания ориентированы на развитие у студентов в процессе обучения навыков самостоятельного мышления и работы со специальной литературой. В каждом разделе приведён основной теоретический материал, который необходимо знать для успешного усвоения дисциплины.

Предназначены для студентов бакалавриата направления 22.03.02 «Металлургия» профиля подготовки «Металлургия цветных металлов».

Научный редактор проф. *В.Е. Коган*

Рецензент проф. *Е.В. Сивцов* (Санкт-Петербургский технологический институт (технический университет))

ВВЕДЕНИЕ

Практическая деятельность металлурга немислима без химического анализа полезных ископаемых, металлургического сырья и производимого металла. Поэтому знакомство с аналитической химией является непременно условием профессиональной подготовки металлурга. Аналитическая химия – это не только одно из многих практических применений общей теоретической химии, но и достаточно яркая иллюстрация фундаментальных представлений, основных законов и выводов общей химии. Изучение аналитической химии развивает у студентов химическое мышление, то есть способность предвидеть химическое поведение предмета исследования исходя из известной совокупности его свойств. Освоение аналитической химии на практике помогает глубже осознать взаимосвязь различных физических и химических закономерностей, увидеть комплексную многофакторную картину химических процессов в их сложной взаимосвязи.

Самостоятельная работа студентов направлена на закрепление теоретического материала, который излагается на лекциях и в дальнейшем прорабатывается студентами по учебникам и учебным пособиям. В ходе самостоятельной работы у студента происходит формирование комплекса теоретических знаний и навыков применения полученных знаний на практике, тем самым, усвоение материала учебной программы становится действенным и проходит в активной форме. Методические указания призваны помочь студенту в самостоятельной работе.

Методические указания предназначены для самостоятельной работы студентов студентов направления подготовки 22.03.02 «Металлургия» профиля подготовки: «Металлургия цветных металлов», при подготовке к промежуточному, итоговому контролю, выполнению домашних заданий и контрольных работ по дисциплине «Химия».

1. ОБЩИЕ ВОПРОСЫ АНАЛИТИЧЕСКОЙ ХИМИИ

Аналитическая химия представляет собой один из разделов химии. Аналитическая химия, в отличие от других разделов химии, имеет своей главной задачей установление химического состава веществ. Поэтому аналитическую химию определяют как науку, изу-

чающую свойства и процессы превращения веществ с целью установления их химического состава. Химические и физические свойства веществ являются основой соответствующих методов анализа, поэтому нередко говорят об аналитической химии как науке о методах установления химического состава веществ.

В соответствии с задачами установления химического состава различают два вида анализа — качественный и количественный. Результаты анализа дают возможность установить химические формулы синтетических и природных соединений, оценить соответствие разнообразных материалов требованиям производства.

Первый этап анализа состоит в переведении пробы в раствор. При анализе неорганических материалов растворителем чаще всего служит вода или водные растворы кислот или щелочей. Полученный раствор содержит катионы и анионы подлежащих определению элементов.

В зависимости от характера поставленной задачи различают следующие виды анализа.

1. **Элементный анализ** — установление наличия и содержания отдельных элементов в данном веществе, т. е. нахождение его элементного состава.
2. **Фазовый анализ** — установление наличия и содержания отдельных фаз исследуемого материала.
3. **Молекулярный анализ** (вещественный анализ, его иногда неправильно называют фазовым анализом) — установление наличия и содержания молекул различных веществ (соединений) в материале.
4. **Функциональный анализ** — установление наличия и содержания функциональных групп в молекулах органических соединений, например, карбоксильных ($-\text{COOH}$) и других групп.

В соответствии с задачами установления химического состава различают два вида анализа — **качественный и количественный**. Задача качественного анализа — обнаружить, какие именно элементы или их соединения входят в состав анализируемого материала. Качественный анализ обычно предшествует количественному; цель последнего — найти количественные соотношения между компонентами, найденными при качественном исследовании. Существуют физические и химические методы анализа. Это деление несколько условно, между методами обеих групп нет резкой границы. В обоих случаях качественное обнаружение и количественное опре-

деление составных частей анализируемого материала основано на наблюдении и измерении какого-либо физического свойства системы. Измеряют, например, электропроводность, плотность, интенсивность окраски, интенсивность радиоактивного излучения, массу, объем, электрический потенциал и на этом основании делают вывод о количестве данного элемента или его соединений. Однако при анализе физическими методами наблюдение и измерение выполняют непосредственно с анализируемым материалом, причём химические реакции либо совсем не проводят, либо они играют вспомогательную роль. В химических методах пробу подвергают сначала действию какого-либо реагента, т. е. проводят определенную химическую реакцию, и только после этого наблюдают и измеряют физическое свойство. В соответствии с этим в химических методах анализа главное внимание уделяют правильному выполнению химической реакции, в то время как в физических методах основной упор делается на соответствующее аппаратное оформление измерения и определение физических свойств.

Аналитическая химия тесно связана с различными областями науки и производства. Химический анализ применяют для контроля качества сырья, полуфабрикатов и готовой продукции. Каждая область науки и производства ставит перед аналитической химией свои специфические задачи. Выплавляя чугун или сталь, металлург должен знать содержание железа в руде, а также вредных примесей – серы, фосфора, мышьяка и других элементов в руде и готовом продукте. Эти сведения дает аналитическая лаборатория завода. Полевые анализы полезных ископаемых дают геологу возможность оценить общие запасы элементов и сделать вывод об экономической целесообразности разработки месторождения.

2. СХЕМА КАЧЕСТВЕННОГО АНАЛИЗА КАТИОНОВ

2.1. Основные понятия и определения

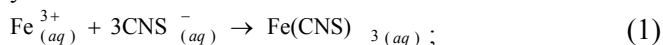
Задачей качественного анализа является определение ионного состава анализируемого вещества без определения количественного содержания соответствующих элементов. Эта задача может быть решена с помощью химических, физико-химических, спектральных и других методов. В настоящем методическом указании использован химический метод анализа. Качественный химический

анализ неорганических веществ обычно проводят из их водных растворов. Если анализируемое вещество представлено труднорастворимыми твердыми образованиями, то предварительно все его компоненты переводят в водный раствор с использованием специальных приемов разложения.

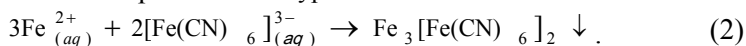
Качественный химический анализ основан на проведении специфических качественных аналитических реакций. **Качественная аналитическая реакция** – процесс, в результате которого определяемый элемент или ион переходит в новое соединение, обладающее легко определяемым характерным признаком, которым чаще всего является окраска образующегося раствора или осадка. В редких случаях в качестве определяющего характерного признака используют тип образующегося осадка (кристаллический или аморфный) и запах в случае реакций, протекающих с выделением пахучих газов (например, NH_3 , H_2S и др.).

В качестве характерных признаков можно привести следующие качественные реакции:

– реакция обнаружения $\text{Fe}^{3+}_{(aq)}$ с тиоцианатом, при которой образуется раствор тритиоцианата железа (III), имеющий специфическую красную окраску



– реакция обнаружения $\text{Fe}^{2+}_{(aq)}$ с гексацианоферратом (III), при которой образуется синий осадок гексоцианоферрата (III) железа (II), так называемая «берлинская лазурь»

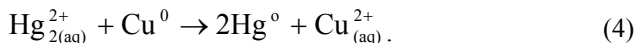
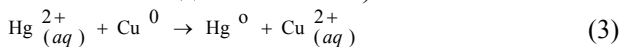


Качественная реакция бывает характерной для одного какого-либо вида иона (элемента) или для группы ионов (элементов). В последнем случае все другие ионы, кроме определяемого, будут мешать проведению анализа. В зависимости от последовательности аналитических операций, предотвращающих мешающее действие посторонних ионов раствора, различают дробный и систематический анализ.

Дробный анализ основан на использовании качественных реакций и специфических примов «маскировки» мешающих ионов без предварительного выделения определяемых элементов в отдельные группы.

Например:

1. Обнаружение $\text{Hg}^{2+}_{(aq)}$ или $\text{Hg}_2^{2+}_{(aq)}$ может быть достигнуто восстановлением их металлической медью с образованием медно-ртутной амальгамы (светлое пятно на медной пластине)



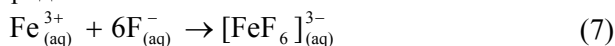
2. Ион $\text{Co}^{2+}_{(aq)}$ может быть обнаружен в результате его реакции с тиоцианатом (роданидом) за счет образования синего раствора тетратиоцианатокобальтата (II) - иона:



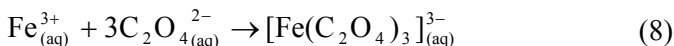
Мешающим ионом является $\text{Fe}^{3+}_{(aq)}$, аналогично реагирующий с тиоцианатом с образованием красного раствора тритиоцианата железа (III):



Красная окраска раствора «забывает» синий цвет и обнаружение $\text{Co}^{2+}_{(aq)}$ в этом случае невозможно. Мешающее влияние иона $\text{Fe}^{3+}_{(aq)}$ может быть устранено за счет его «маскировки». Маскировка комплексообразованием заключается в переводе $\text{Fe}^{3+}_{(aq)}$ в неактивное состояние в виде фторидных

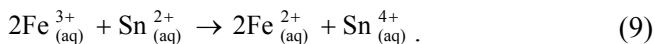


или оксалатных комплексов



которые не мешают определению кобальта с тиоцианатом.

Маскировка восстановлением $\text{Fe}^{3+}_{(aq)}$ до $\text{Fe}^{2+}_{(aq)}$ хлоридом олова (II)



Систематический анализ применяют, если анализируемый раствор является сложным по качественному составу и дробный анализ невозможен из-за наличия большого количества мешающих ионов. В этом случае применяют систематический метод анализа.

Систематический метод качественного анализа основан на том, что сначала с помощью *групповых реагентов* разделяют смесь ионов на группы и подгруппы, а затем в пределах этих подгрупп обнаруживают каждый ион с использованием качественных реакций. В зависимости от вида групповых реагентов различают различные ме-

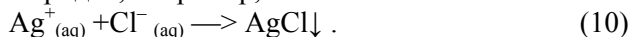
тоды систематического анализа: сероводородный, кислотно-основной, аммиачно-фосфорный и другие.

В студенческом практикуме предлагается использовать систематический анализ катионов кислотно-основным методом, как более простой и наглядный. При этом состав анализируемых растворов упрощён и ограничен наиболее часто встречающимися элементами, содержащимися в полиметаллических рудах цветных металлов, продуктах их обогащения, соответствующих полупродуктах, отходах производств, сточных и рудничных водах, характерных для предприятий горнодобывающей и металлургической отрасли. Поэтому далее рассмотрены растворы, которые содержат только следующие катионы: K^+ , Na^+ , NH_4^+ , Ag^+ , Pb^{2+} , Hg_2^{2+} , Ca^{2+} , Ba^{2+} , Al^{3+} , Zn^{2+} , Cr^{3+} , Fe^{3+} , Mn^{2+} , Mg^{2+} , Ni^{2+} , Cu^{2+} , Cd^{2+} , Co^{2+} и Hg^{2+} .

В качестве групповых реагентов кислотно-основного метода анализа применяют соляную и серную кислоты, щёлочи и гидроксид аммония. Кислотно-основной метод анализа основан на выделении шести аналитических групп:

I группа содержит K^+ , Na^+ и NH_4^+ , не имеющие группового реагента. Эти катионы не мешают определению остальных элементов, они присутствуют в растворах всех остальных аналитических групп, а их определение осуществляют дробным методом.

II группа содержит Ag^+ , Pb^{2+} и Hg_2^{2+} . Групповым реагентом является соляная кислота, осаждающая соответствующие катионы в виде малорастворимых хлоридов, например,



III группа содержит Ca^{2+} и Ba^{2+} . Групповым реагентом является серная кислота, осаждающая соответствующие катионы в виде сульфатов, например:



По этому признаку группа называется сульфатной. Сульфат кальция более растворим, чем сульфат бария и для уменьшения его растворимости добавляют при нагревании этиловый спирт или ацетон.

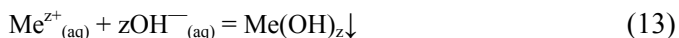
IV группа содержит Al^{3+} , Zn^{2+} и Cr^{3+} . Групповым реагентом является гидроксид натрия, при взаимодействии с которым проявляются кислотные свойства соответствующих амфотерных гидроксидов, поэтому группа называется амфотерной.

При действии избытка щёлочи на ионы Zn^{2+} , Al^{3+} , Cr^{3+} образуются гидроксокомплексы этих металлов:

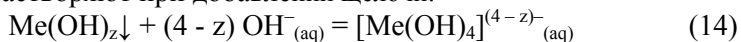


где $n = 4$ или 6 , $\text{Me} - \text{Zn}, \text{Al}, \text{Cr}$.

При недостатке щёлочи при $\text{pH} = 5-11$ образуются осадки гидроксидов этих металлов:



которые растворяют при добавлении щелочи:

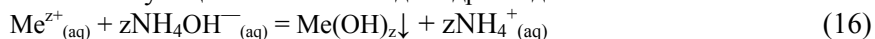


Хром (III) обычно в ходе анализа окисляют пероксидом водорода в щелочной среде до хромата, в котором хром шестивалентен:



Действием гидроксида натрия достигается разделение катионов IV и V групп. Элементы IV группы в щелочной среде остаются в растворе в виде гидроксокомплексов, а катионы V группы выпадают в осадок с образованием соответствующих гидроксидов.

V группа содержит Fe^{3+} , Mn^{2+} и Mg^{2+} , образующие малорастворимые гидроксиды, слабо растворяющиеся в водном растворе аммиака. Групповым реагентом является гидроксид аммония, осаждающий соответствующие катионы в виде гидроксидов:



С помощью гидроксида аммония достигается также разделение катионов IV и VI групп.

Примечание: гидроксид магния осаждают в сильнощелочной среде при $\text{pH} > 11,5$, что требует добавления раствора щёлочи.

VI группа содержит Ni^{2+} , Cu^{2+} , Cd^{2+} , Co^{2+} и Hg^{2+} образующие прочные комплексные соединения с аммиаком, растворимые в воде, и по этому признаку группа называется аммиачной. Групповым реагентом является гидроксид аммония, взятый в избытке, достаточном для растворения образующихся вначале гидроксидов с получением аммиаков, например:



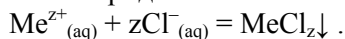
Схема разделения анализируемого раствора на выделенные группы катионов в соответствии с их составом и групповыми реакциями приведена на рис. 1. Чтение и понимание такого рода схем является особенно полезным для студентов металлургических, обогащательных и экологических специальностей, технологическую основу которых составляют различные процессы разделения компонентов (минералов, ионов и т.д.).

Групповые реакции катионов по кислотнo-основному методу

Систематический анализ применяют, если анализируемый раствор является сложным по качественному составу и дробный анализ невозможен из-за наличия большого количества мешающих ионов. В этом случае применяют систематический метод анализа. Систематический метод качественного анализа основан на том, что сначала с помощью групповых реагентов разделяют смесь ионов на группы и подгруппы, а затем в пределах этих подгрупп обнаруживают каждый ион с использованием качественных реакций.

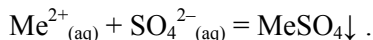
I группа содержит K^+ , Na^+ и NH_4^+ , не имеющие группового реагента. Эти катионы не мешают определению остальных элементов, они присутствуют в растворах всех остальных аналитических групп, а их определение осуществляют дробным методом

II группа содержит Ag^+ , Pb^{2+} и Hg_2^{2+} . Групповым реагентом является соляная кислота, осаждающая соответствующие катионы в виде малорастворимых хлоридов:



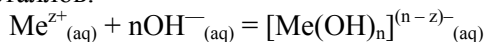
По этому принципу группа называется хлоридной.

III группа содержит Ca^{2+} и Ba^{2+} . Групповым реагентом является серная кислота, осаждающая соответствующие катионы в виде сульфатов:

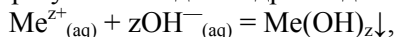


По этому признаку группа называется сульфатной. Сульфат кальция более растворим, чем сульфат бария и для уменьшения его растворимости добавляют при нагревании этиловый спирт или ацетон.

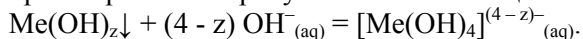
IV группа содержит Al^{3+} , Zn^{2+} и Cr^{3+} . Групповым реагентом является гидроксид натрия, при взаимодействии с которым проявляются кислотные свойства соответствующих амфотерных гидроксидов, поэтому группа называется амфотерной. При действии избытка щёлочи на ионы Zn^{2+} , Al^{3+} , Cr^{3+} образуются гидрокомплексы этих металлов:



где $n = 4$ или 6 , $Me - Zn, Al, Cr$. При недостатке щёлочи при $pH = 5-11$ образуются осадки гидроксидов этих металлов:



которые растворяются в присутствии избытка щелочи:

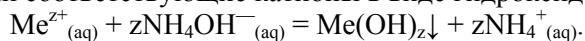


Хром (III) обычно в ходе анализа окисляют пероксидом водорода в щелочной среде до хромата, в котором хром шестивалентен:



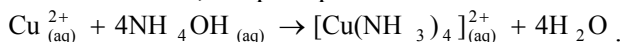
Действием гидроксида натрия достигается разделение катионов IV и V групп. Элементы IV группы в щелочной среде остаются в растворе в виде гидроксокомплексов, а катионы V группы выпадают в осадок с образованием соответствующих гидроксидов.

V группа содержит Fe^{3+} , Mn^{2+} и Mg^{2+} , образующие малорастворимые гидроксиды, слабо растворяющиеся в водном растворе аммиака. Групповым реагентом является гидроксид аммония, осаждающий соответствующие катионы в виде гидроксидов:



Примечание: гидроксид магния осаждают в сильнощелочной среде при $\text{pH} > 11,5$, что требует добавления раствора NaOH.

VI группа содержит Ni^{2+} , Cu^{2+} , Cd^{2+} , Co^{2+} и Hg^{2+} , образующие прочные комплексные соединения с аммиаком, растворимые в воде, и по этому признаку группа называется аммиачной. Групповым реагентом является гидроксид аммония, взятый в избытке, достаточном для растворения образующихся вначале гидроксидов с получением аммиакатов, например:



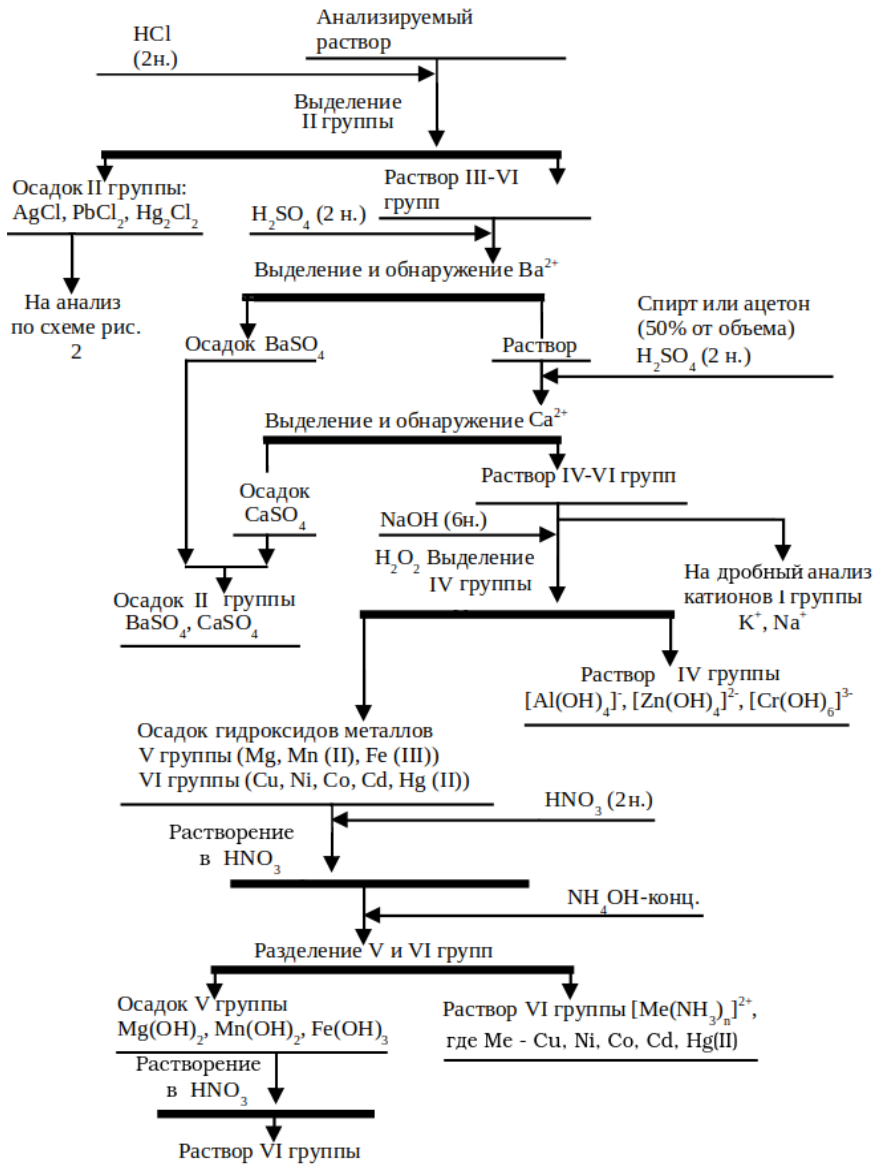


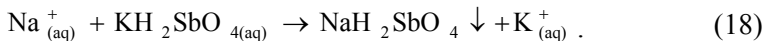
Рис. 1. Схема разделения катионов на аналитические группы

2.2 Качественные аналитические реакции катионов

Первая аналитическая группа катионов

2.1.1. **Катион Na^+** – в водных растворах бесцветен.

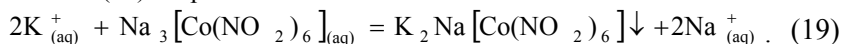
Определяется по обменной реакции с дигидроантимонатом калия, образующим с водным раствором соли натрия в нейтральной среде (рН~7) белый кристаллический осадок дигидроантимоната натрия:



Примечание: при рН<7 выпадает белый аморфный осадок сурьмяной кислоты $\cdot \text{H}_3\text{SbO}_4!$

2.1.2. **Катион K^+** в водных растворах бесцветен.

Определяется по реакции с гексанитрокобальтатом (III) натрия, образующим с водным раствором соли калия в слабокислой среде (рН=4-6) желтый осадок двойной комплексной соли – гексанитрокобальтата (III) натрия-калия:



2.1.3. **Катион NH_4^+** – в водных растворах бесцветен.

Реактив Несслера, который является щелочным раствором комплексной соли \cdot – тетраиодомеркурата (II) калия, образует с растворами аммонийных солей бурый осадок иодида основания Миллона, имеющего химическую формулу \cdot . Это соединение можно рассматривать как продукт замещения иодом гидроксильной группы в гидратированном основании Миллона $[\text{HgJ}_4]\text{OH} \cdot \text{H}_2\text{O}$. Основание Миллона содержит катион \cdot , который можно рассматривать как ион, в котором четыре атома водорода замещены двумя атомами ртути.

Аналитическая реакция протекает по следующему уравнению:



Вторая аналитическая группа катионов

Схема разделения первой и второй аналитических групп представлена на Рис.2.

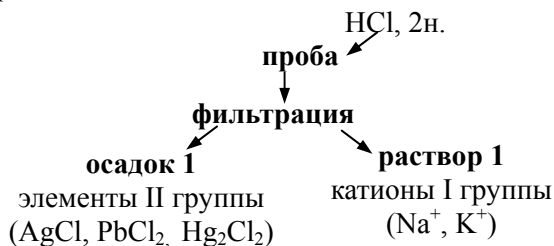


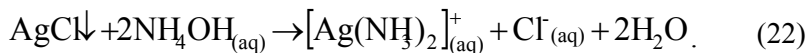
Рис. 2. Схема разделения катионов I и II аналитических групп.

2.2.1. Катион Ag^+ – в водных растворах бесцветен.

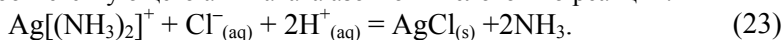
Определяется по обменной реакции с хлоридом натрия (или соляной кислотой) с образованием белого осадка хлорида серебра:



При наличии в растворе остальных катионов этой же аналитической группы (Pb^{2+} , Hg_2^+) последние реагируют аналогичным образом с образованием белых осадков хлоридов свинца и ртути. Поэтому для идентификации серебра, его хлорид растворяют в гидроксиде аммония с образованием хлорида диамминсеребра по реакции:

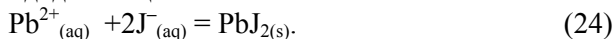


Определение серебра проводят из его аммиачного раствора разложением соответствующего аммиаката азотной кислотой по реакции:

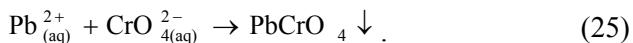


2.2.2. Катион Pb^{2+} – в водных растворах бесцветен.

А) Определяется по обменной реакции с иодидом калия с образованием желтого осадка иодида свинца:

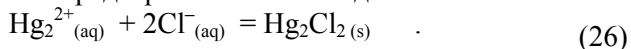


Б) можно обнаружить по реакции с хроматом калия. Образуется желтый осадок:



2.2.3. Катион Hg_2^+ (димер Hg (I)) – в водных растворах бесцветен.

А. Определяется после предварительного осаждения каломели:



При взаимодействии белого осадка каломели с гидроксидом аммония образуется темный осадок, состоящий из черной металлической ртути и хлорида амидортути (II) белого цвета. Вместе они образуют темный осадок.



тёмный осадок

Б. Обнаружить ртуть можно также по образованию амальгамы ртути на медной монете по реакции (4).

На Рис. 3 приведена схема разделения катионов II аналитической группы.

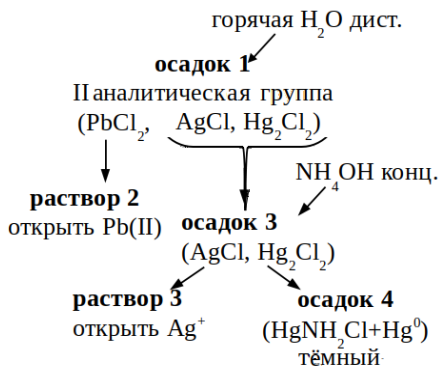
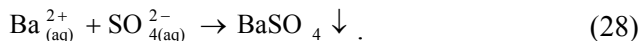


Рис. 3 Схема разделения катионов II аналитической группы

Третья аналитическая группа катионов

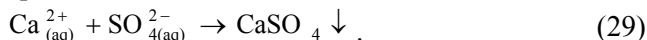
2.3.1. **Катион Ва²⁺** – в водных растворах бесцветен.

Определяется по обменной реакции с серной кислотой или водорастворимыми сульфатами с образованием белого осадка сульфата бария:



2.3.2. Катион Са²⁺ – в водных растворах бесцветен.

Определяется по реакции, аналогичной обнаружению Ва²⁺:

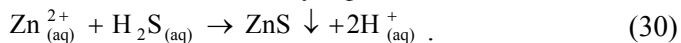


Однако сульфат кальция более растворим, чем сульфат бария. Для понижения растворимости сульфата кальция добавляют этиловый спирт или ацетон (50 % от объема раствора), что способствует выпадению осадка. Для понижения растворимости СаSO₄ раствор также можно нагреть и добавить избыток серной кислоты.

Четвёртая аналитическая группа катионов

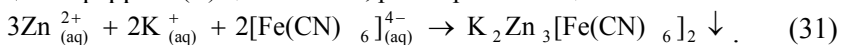
2.4.1. **Катион Zn²⁺** – в водных растворах бесцветен.

А. Определяется по реакции с сероводородом или сульфидом натрия при рН~2 с образованием белого осадка сульфида цинка:



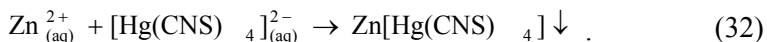
Ход анализа. К нескольким каплям соли цинка добавляют сероводородную воду или раствор сульфида натрия до выпадения белого осадка сульфида цинка.

Б. Присутствие ионов цинка в отсутствие железа определяют по реакции с гексацианоферратом (II) калия K₄[Fe(CN)₆] («желтой кровяной солью»). При этом образуется белый осадок двойной соли – гексацианоферрата (II) цинка-калия, растворимый в щелочах:



Эта реакция отличает Zn²⁺ от Al³⁺, который с K₄[Fe(CN)₆] осадка не образует.

В. В отсутствие солей кобальта, никеля и железа, цинк определяют по реакции с тетрароданомеркуриатом аммония (NH₄)₂[Hg(CNS)₄], приводящей к образованию белого осадка тетрароданомеркуриата цинка:



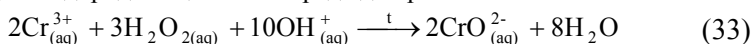
Примечание. Данную реакцию ведут в слабокислой среде, т.к. осадок Zn[Hg(CNS)₄] в сильных кислотах растворим, а под действием щелочей

применяемый реагент $(\text{NH}_4)_2[\text{Hg}(\text{CNS})_4]$ разлагается с образованием желтого осадка HgO .

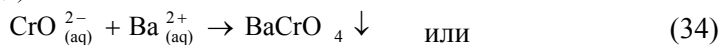
2.4.2. **Катион Cr^{3+}** . Растворы солей хрома (III) окрашены в зелёный цвет. Растворы солей хрома (VI) в щелочных средах представлены хроматами, окрашенными в жёлтый цвет, а в более кислых средах – дихроматами, которые имеют оранжевую окраску.

$\text{Cr}^{3+}_{(\text{aq})}$ – зелёный, $\text{CrO}_4^{2-}_{(\text{aq})}$ – жёлтый, $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}_{(\text{aq})}$ – оранжевый.

А. Определение Cr (III) основано на предварительном его окислении пероксидом водорода в щелочной среде до хроматов:

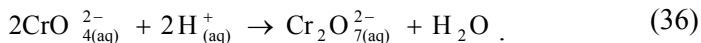


с последующей его идентификацией по реакции с хлоридом бария (или нитратом свинца (II)), приводящей к образованию желтого осадка хромата бария (свинца):



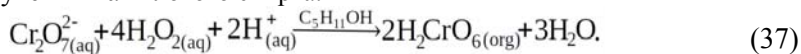
При наличии в растворе сульфат-ионов, проверка раствора на наличие в нем ионов хрома может быть осуществлена следующими двумя способами (Б и В):

Б. Перевод хромат-ионов в дихромат-ионы в кислой среде по реакции:



Образующийся по реакции дихромат калия имеет оранжевую окраску. В избытке добавляемой кислоты, т.е. в сильнокислых растворах, возможен переход окраски из оранжевой в красную за счет образования полихроматов: $\text{Cr}_3\text{O}^{2-}_{10(\text{aq})}$, и т.д.

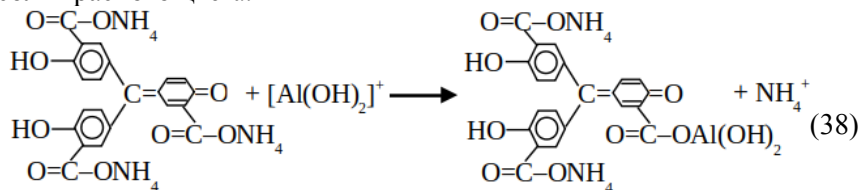
В. После образования дихромата по реакциям (33) и (36) в кислой среде его переводят в надхромовую кислоту перекисью водорода в присутствии амилового спирта:



Надхромовая кислота имеет синий цвет. В водных растворах быстро разлагается с образованием зеленого раствора хрома (III), поэтому соответствующую реакцию проводят в присутствии амилового спирта, в котором раствор надхромовой кислоты значительно устойчивее.

2.4.3. Катион Al^{3+} – в водных растворах бесцветен.

Характерным и очень чувствительным реактивом обнаружения алюминия является алюминон (ауринтрикарбонат аммония) – сложное органическое соединение, образующее с труднорастворимую соль красного цвета:



Реакция протекает только при $\text{pH} \approx 5$ в среде ацетатного буферного раствора ($\text{CH}_3\text{COOH} + \text{CH}_3\text{COONa} - 1:2$), т.к. в ходе реакции алюминий замещает однозарядный катион аммония в виде гидроксокомплекса $[\text{Al}(\text{OH})_2]^+$, существующем при $\text{pH} = 5$. При проведении реакции следует учитывать, что алюминон сам окрашен в красный цвет, и его расход на реакцию должен быть очень небольшим.

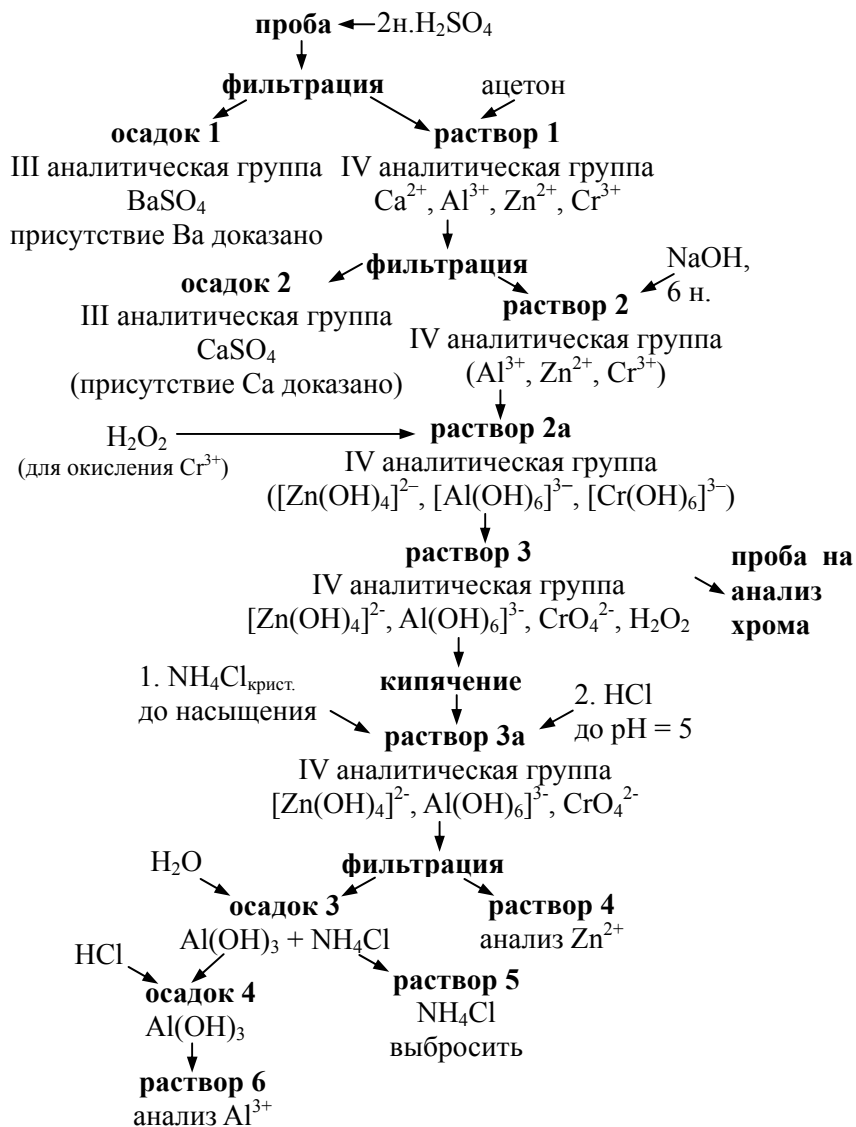
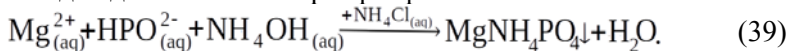


Рис. 4. Общая схема разделения и анализа элементов III и IV аналитических групп

Пятая аналитическая группа катионов

2.5.1. **Катион Mg^{2+}** – в водных растворах бесцветен.

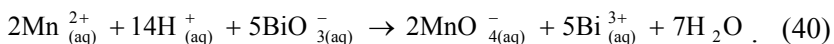
Определяется по реакции с гидроортофосфатом натрия при $pH \approx 9$ в присутствии ионов аммония. При этом образуется белый кристаллический осадок двойной соли: ортофосфата аммония-магния:



Назначение добавки NH_4Cl заключается в увеличении концентрации ионов аммония в растворе для снижения требуемого расхода гидроксида аммония и предотвращения образования осадка гидроксида магния.

2.5.2. **Катион Mn^{2+}** – в относительно концентрированных растворах соли имеют бледно-розовый цвет, в разбавленных растворах – бесцветны.

Определяется окислением до $Mn(VII)$ висмутатом натрия в азотно-кислой среде с образованием розового раствора марганцевой кислоты:

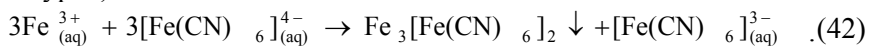


2.5.3. **Катион Fe^{3+}** – растворы, содержащие данный катион, имеют жёлтую окраску.

А. Определяется реакцией комплексообразования с тиоцианатом (роданидом) с образованием кроваво-красного раствора роданида железа (III)



Б. Другим известным способом определения железа (III) является реакция с гексацианоферратом (II) калия. При этом образуется тёмно-синий осадок гексацианоферрата (III) железа (II) («берлинская лазурь»):

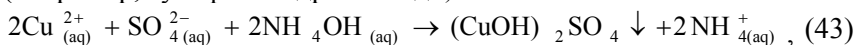


Ход анализа. К нескольким каплям раствора соли железа (III) добавляют по каплям раствор гексацианоферрата (II) калия до образования тёмно-синего осадка.

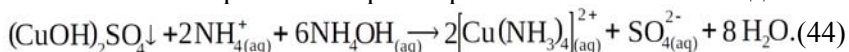
Шестая аналитическая группа катионов

2.6.1. **Катион Cu^{2+}** – растворы солей окрашены в голубой или зеленый цвет.

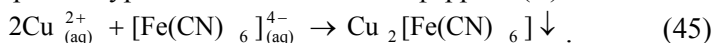
А. Определяется по реакции комплексобразования в избытке гидроксида аммония с образованием ярко-синего раствора, содержащего комплексный катион тетраамминмеди (II). Реакция протекает в две стадии. Вначале выпадет голубоватый осадок основной соли меди (например, сульфата гидроксомеди)



который растворяется в избытке гидроксида аммония с образованием интенсивно окрашенного раствора аминоккомплекса меди

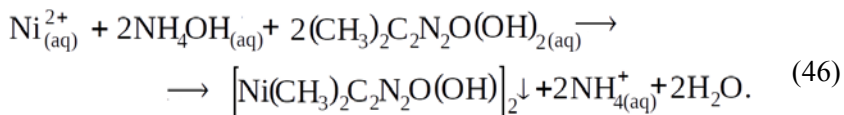


Б. Более чувствительным, чем реакция с аммиаком, является обнаружение Cu^{2+} в реакции с гексацианоферратом (II) калия. При $\text{pH} \approx 7$ выпадает красно-бурый осадок гексацианоферрата (II) меди:

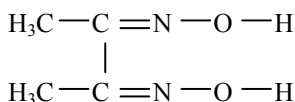


Образовавшийся осадок нерастворим в разбавленных кислотах, но растворяется в аммиаке и разлагается при действии щелочей.

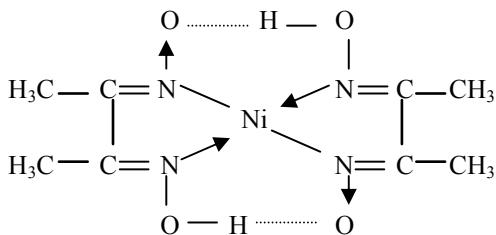
2.6.2. **Катион Ni^{2+}** – растворы солей никеля имеют зеленую окраску. Никель определяется по реакции с диметилглиоксимом в аммиачной среде ($\text{pH} \approx 8-10$), с которым он образует малиновый осадок внутрикомплексной соли – диметилглиоксимата натрия



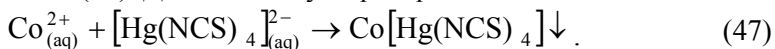
Диметилглиоксим (реактив Чугаева) является двухдентатным лигандом со структурной формулой:



имеющим два донорных атома азота. Реактив очень чувствителен к иону Ni^{2+} , с которым он образует прочное внутрикомплексное соединение (хелат), содержащее пятичленные циклы во внутренней сфере комплекса:



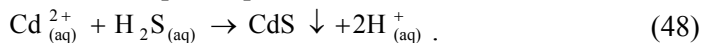
2.6.3. **Катион Co^{2+}** – растворы солей имеют розовый цвет. Определяется по реакции с тетраданомеркуратом аммония при $\text{pH}=5$ с образованием синего кристаллического осадка тетраданомеркурата кобальта (III). Добавление ускоряет реакцию:



Выпадение осадка может происходить через некоторое время после смешивания реактивов.

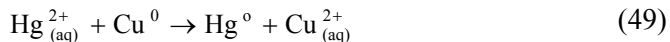
2.6.4. **Катион Cd^{2+}** в водных растворах бесцветен.

Определяется по реакции с сероводородом при $\text{pH}=0,5-0,8$ с образованием желтого осадка сульфида кадмия, в разбавленных растворах образуется коллоидный раствор также жёлтого цвета



2.6.5. **Катион Hg_2^{2+}** в водных растворах бесцветен.

Способом обнаружения является восстановление его металлической медью



с образованием медно-ртутной амальгамы (светлое пятно).

Алгоритм анализа катионов 5 и 6 аналитических групп приведен на рис. 5.

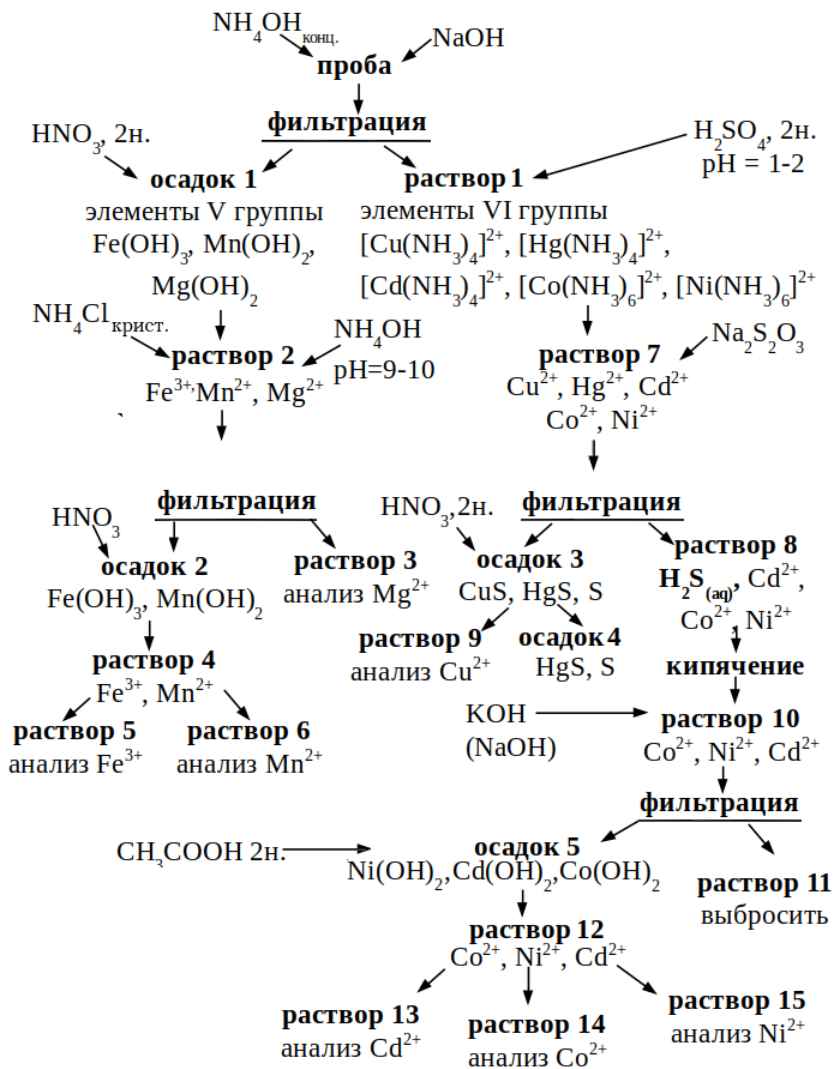


Рис 5. Схема анализа катионов 5 и 6 аналитических групп

3. ЗАДАЧИ НА СОСТАВЛЕНИЕ СХЕМ АНАЛИЗА КАТИОНОВ

3.1. Пример решения задач на основании схем качественного анализа

Задание: составить схему качественного анализа катионов пробы кислых шахтных вод, образующихся при добыче сульфидных полиметаллических руд, содержащих галенит, сфалерит, халькопирит, халькозин, пирит, барит и алюмокалиевые силикаты.

Решение: в соответствии с минералогическим составом руды, шахтные воды могут содержать следующие катионы: Pb^{2+} , Zn^{2+} , Cu^{2+} , Fe^{3+} , Ba^{2+} , Al^{3+} и K^+ . Заданные катионы по кислотно-основному методу систематического анализа образуют все шесть аналитических групп: K^+ – I группа, Pb^{2+} – II группа, Ba^{2+} – III группа, Zn^{2+} , Al^{3+} – IV группа, Fe^{3+} – V группа и Cu^{2+} – VI группа. В соответствии со схемой разделения катионов на аналитические группы (рис. 1), и схем рис. 2, 3, 4 и 5 рекомендуется следующий порядок проведения анализа, приведённый на рис. 6.

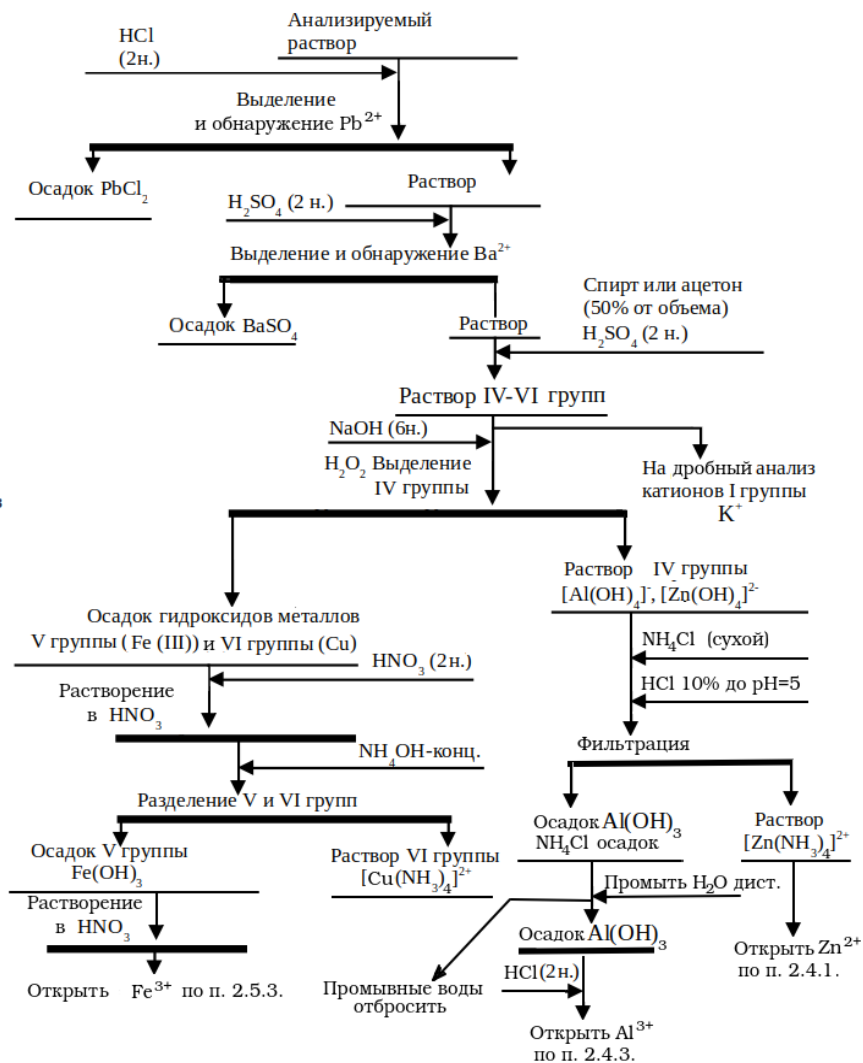


Рис. 6. Схема качественного анализа рассматриваемой смеси катионов

3.2. Задачи для решения

1. Составить схему качественного анализа катионов пробы раствора серноокислого выщелачивания огарков сульфатизирующего обжига пиритных концентратов. Кроме пирита FeS_2 , концентрат содержит халькопирит CuFeS_2 , сфалерит ZnS , пентландит $(\text{Fe},\text{Ni})_9\text{S}_8$, алюмонатриевые силикаты, а также изоморфные примеси в сульфидах кобальта и серебра.

2. Составить схему качественного анализа катионов пробы объединенных отработанных растворов электролитов гальванического производства, включающих операции меднения, хромирования, никелирования и травления стали. Исходные растворы электролитов, кроме основных компонентов, в качестве специальных добавок содержат гидросульфат аммония. Отработанные растворы после операций хромирования содержат хромат-ионы, после операции травления стали – ион Fe^{3+} .

3. Составить схему качественного анализа пробы раствора, полученного разложением комплексной окисленной железной руды, содержащей, кроме оксида железа, апатит $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$, нефелин $\text{Na}_3\text{K}(\text{AlSiO}_4)_4$, англезит PbSO_4 и смитсонит ZnCO_3 .

4. Составить схему качественного анализа пробы раствора, полученного разложением полиметаллической сульфидной руды, содержащей халькопирит CuFeS_2 , галенит PbS , сфалерит ZnS , пирит FeS_2 , а также барит BaSO_4 , алюмосиликаты калия и натрия, кальцит CaCO_3 , металлическое серебро.

5. Составить схему качественного анализа пробы раствора, полученного разложением сульфидной медно-никелевой руды, содержащей халькопирит CuFeS_2 , пентландит $(\text{Fe},\text{Ni})_9\text{S}_8$, пирротин FeS , кальцит CaCO_3 , магнезит MgCO_3 , алюмосиликат калия, самородное серебро и изоморфный (в пентландите) кобальт.

6. Составить схему качественного анализа пробы раствора, полученного разложением сульфидной свинцово-цинковой руды, содержащей галенит PbS , сфалерит ZnS , пирит FeS_2 , барит BaSO_4 , кальцит CaCO_3 , магнезит MgCO_3 и алюмосиликат натрия.

7. Составить схему качественного анализа пробы раствора, полученного разложением апатито-нефелиновой руды, содержащей апатит $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$, нефелин $\text{Na}_3\text{K}(\text{AlSiO}_4)_4$, магнезит MgCO_3 , гематит Fe_2O_3 , хромит FeCr_2O_4 .

8. К пробе сточной воды добавили 2 н. раствор соляной кислоты, выпавший белый осадок отфильтровали. Фильтрат нейтрализовали до $\text{pH} = 5$ и добавили раствор гексанитрокобальта (III) натрия. Получили темный осадок. Осадок на фильтре обработали горячей водой, он не растворился, но под действием раствора аммиака почернел. Какие катионы присутствовали в пробе? Составьте схему анализа.

9. В анализируемой пробе после вскрытия руды предполагается наличие ионов алюминия, кальция, магния, железа и цинка. Как проверить их присутствие в растворе? Составьте схему анализа.

10. Как проверить присутствие цинка в растворе после вскрытия полиметаллической руды, содержащей медь, железо, свинец, кальций и кадмий? Составьте схему анализа.

11. В «лёгком» сплаве на основе алюминия могут находиться цинк, медь, железо, марганец, магний. Подтвердите наличие этих металлов в сплаве. Составьте схему анализа.

12. В «тяжёлом» сплаве на основе свинца могут находиться железо, медь, цинк и серебро. Подтвердите наличие этих металлов в сплаве. Составьте схему анализа.

13. Дана проба сточной воды. При действии этой воды на пластину металлической меди образовалось блестящее пятно. К части сточной воды добавили соляной кислоты и выпал белый осадок. Под действием гидроксида он почернел. После фильтрации белого осадка к части образовавшегося раствора добавили сульфат натрия и выпал белый осадок, другой частью раствора подействовали на медную пластину, образовалось блестящее пятно. Какие катионы присутствовали в сточной воде? Составьте схему анализа.

14. Дана проба сточной воды. К части пробы добавили соляную кислоту, выпал белый осадок, растворимый в горячей воде. После фильтрации белого осадка к полученному раствору добавили некоторое количество щелочи, выпал белый осадок, который затем растворился в ее избытке. Часть полученного раствора подкислили до $\text{pH}=5$ и добавили раствор алюминона, образовался красный осадок. К другой части подкисленного раствора добавили сульфид натрия, образовался белый осадок. Какие катионы присутствовали в сточной воде? Составьте схему анализа.

15. К отдельным пробам сточной воды добавили раствор соляной кислоты, осадок не выпал, добавили серной кислоты и этило-

вый спирт, осадок не выпал, добавили избыток щелочи, выпал белый осадок. Осадок отфильтровали. Полученный фильтрат подкислили до $\text{pH} = 2$ и добавили сульфид натрия, выпал белый осадок. Предыдущий осадок растворили в соляной кислоте, к полученному раствору добавили сульфид натрия, выпал жёлтый осадок. Какие катионы присутствовали в сточной воде? Составьте схему анализа.

16. Дана проба сточной воды. К части пробы добавили соляную кислоту, выпал осадок. После фильтрации осадок на фильтре промыли горячей водой. К полученному фильтрату добавили раствор иодида калия, при этом не обнаружили выпадение никакого осадка. К промытому горячей водой осадку на фильтре добавили концентрированный раствор гидроксида аммония. На фильтре осадок потемнел, а к полученному фильтрату добавили соляной кислоты и образовался белый осадок.

К фильтрату, полученному после добавления соляной кислоты к исходной пробе сточной воды, добавили серной кислоты. При этом не обнаружили выпадения осадка, затем добавили этиловый спирт и перемешали при нагревании, образовался осадок белого цвета. Полученный осадок отфильтровали. Несколько капель фильтрата нанесли на медную пластину, на пластине образовалось светлое пятно. Какие катионы присутствовали в сточной воде? Составьте схему анализа.

17. К части анализируемого раствора, имеющего $\text{pH} = 7$, добавили дигидроантимонат калия, образовался белый кристаллический осадок. К другой части раствора добавили соляную кислоту - осадка не обнаружили, затем добавили раствор серной кислоты, осадок тоже не выпал. К полученному раствору добавили этиловый спирт, нагрели и тщательно перемешали, осадок снова не выпал. Затем к раствору добавили 30 %-ый раствор пероксида водорода и гидроксид натрия до $\text{pH} = 11,5$, осадок опять не образовался. Полученную смесь нагрели до $T=80\text{ }^{\circ}\text{C}$ и тщательно перемешали до прекращения выделения пузырьков газа. После этой операции раствор разделили на две части. К первой части добавили раствор серной кислоты и получили оранжево-красный раствор. К другой части раствора добавили некоторое количество хлорида аммония и соляной кислоты до $\text{pH} = 8-9$, затем добавлением избытка хлорида аммония подкислили раствор до $\text{pH} = 5$. Образования осадка не обнаружили. После этого к раствору добавили сероводородную воду до $\text{pH} \square 2$,

образовался белый осадок. Какие катионы присутствовали в анализируемом растворе? Составьте схему анализа.

18. К пробе сточной воды добавили раствор соляной кислоты, выпал белый осадок. Осадок отфильтровали и обработали горячей водой, после чего он полностью растворился. К фильтрату, полученному после удаления белого осадка добавили серную кислоту, затем этиловый спирт и перемешали при нагревании. Выпадение осадка не обнаружили. К полученному кислому раствору добавили избыток щёлочи, выпал осадок, который отфильтровали. Осадок растворили в азотной кислоте при нагревании и добавили концентрированный раствор гидроксида аммония, образовался ярко синий раствор без осадка. К фильтрату, полученному после удаления осадка, образовавшегося в щелочной среде, добавили соляной кислоты и ацетатный буфер до $\text{pH}=5$, а затем - раствор алюминона. Образовался красный осадок. Какие катионы присутствовали в сточной воде? Составьте схему анализа.

19. К отдельным пробам сточной воды, имеющей $\text{pH} = 5$, добавили следующие реагенты:

- избыток раствора гексанитрокобальтата (III) натрия - выпал желтый осадок;
- раствор соляной кислоты - осадок не выпал;
- раствор серной кислоты, а затем этиловый спирт - осадок не выпал;
- концентрированный раствор гидроксида аммония - образовался осадок и ярко-синий раствор.

После добавления гидроксида аммония осадок отфильтровали, а затем растворили в азотной кислоте при нагревании. К полученному раствору добавили гидроксид аммония и хлорид аммония до $\text{pH} = 9$, осадок не выпал, а затем добавили гидрофосфат натрия - выпал белый кристаллический осадок. Какие катионы присутствовали в сточной воде? Составьте схему анализа.

20. Как проверить наличие никеля после вскрытия руды, содержащей медь, кобальт, кадмий, кальций и серебро? Составьте схему анализа.

21. Как проверить наличие кобальта в сточной воде, содержащей медь, железо (III), никель, свинец и кальций. Составьте схему анализа.

22. К отдельным пробам нейтральной сточной воды добавили следующие реагенты:

- реактив Несслера (щелочной раствор тетраиодомеркурата калия) - образовался оранжевый осадок;
- раствор соляной кислоты - образовался белый осадок, который полностью растворяется в горячей воде;
- раствор серной кислоты, а затем этиловый спирт - осадок не выпал.

Затем всю оставшуюся пробу воды обработали соляной кислотой, осадок отфильтровали, а фильтрат обработали 30 % раствором пероксида водорода и гидроксида натрия до $\text{pH} = 11$ при нагревании и перемешивании до полного выделения газа. Образовавшийся осадок коричневого цвета отфильтровали и растворили в азотной кислоте при нагревании. К полученному раствору добавили роданид аммония \square образовался красный раствор. К фильтрату, имевшему жёлтую окраску, после удаления коричневого осадка добавили 3 % раствор пероксида водорода, амиловый спирт и избыточное количество серной кислоты. После интенсивного перемешивания полученная смесь расслоилась на два жидких слоя, из которых верхний окрашен в синий цвет. Какие катионы присутствовали в сточной воде? Составьте схему анализа.

23. К части пробы нейтрализованной сточной воды добавили раствор дигидроантимоната калия – выпал белый кристаллический осадок. К другой части пробы добавили соляной кислоты – осадок не выпал, затем добавили серной кислоты – осадок не выпал, а потом – этиловый спирт и смесь тщательно перемешали при нагревании. После последней операции выпал белый осадок, который удалили фильтрованием. Полученный фильтрат обработали концентрированным раствором щелочи, а затем отфильтровали с получением осадка и раствора I. Осадок растворили в азотной кислоте и добавили сухой висмутат натрия – образовался розовый раствор. Раствор I нейтрализовали соляной кислотой до $\text{pH}=2$ и добавили сульфид натрия – образовался белый осадок. Какие катионы присутствовали в сточной воде? Составьте схему анализа.

24. Составьте схему качественного анализа пробы раствора, полученного разложением медно-никелевой руды, содержащей таллахит, пентландит, троилит, кальцит, алюмосиликаты калия, натрия и магния, а также микропримеси кобальта, кадмия и серебра.

25. Как проверить наличие меди и кобальта после вскрытия полиметаллической руды, содержащей галенит, сфалерит, пирит, барит и кальцит? Составьте схему анализа.

26. Как определить качественный состав пиритного концентрата, выделенного из железной руды, если он может содержать кроме основного металла - железа, также медь, никель, кобальт, серебро, алюминий и кальций. Составьте схему анализа раствора после вскрытия пиритного концентрата.

4. КОЛИЧЕСТВЕННЫЙ АНАЛИЗ. ГРАВИМЕТРИЯ И ВОЛЮМОМЕТРИЯ

Задача количественного анализа – определение массового соотношения между элементами в пробе. Методы количественного анализа подразделяют на химические и физические. Химические методы основаны на проведении аналитических реакций. Они образуют две группы методов: весовой и объёмный анализ. Физические методы связаны с изучением спектров и других физических свойств веществ, зависящих от их состава. В данном пособии будут рассмотрены химические методы анализа.

4.1. Гравиметрия (Весовой анализ)

Весовой анализ основан на количественном выделении из пробы определяемого элемента в форме соединения известного состава, массу которого определяют взвешиванием. Весовой анализ включает следующие операции.

1. Отбор навески и растворение пробы. Для растворения обычно используют соляную или азотную кислоты, улетучивающиеся при прокаливании. Корректировка состава раствора (перевод определяемого элемента в заданную степень окисления, установление требуемого значения рН, отделение или маскирование мешающих анализу элементов).

2. Осаждение определяемого элемента из аликвотной части раствора в виде труднорастворимого соединения. Требования, предъявляемые к осаждаемой форме:

- низкая растворимость;
- возможность перевода в весовую форму (соединение определённого состава) путём прокаливании или высушивания;

- удовлетворительное отделение от раствора;
- отсутствие соосаждения примесей, то есть не должно быть изоморфизма с соединениями других элементов, содержащихся в пробе.

Требования, предъявляемые к осадителю:

- избирательность по отношению к определяемому элементу;
- желательна улетучивание при прокаливании или сушке.

Важно получение крупнодисперсного, хорошо фильтрующегося осадка. Кристаллические осадки получают в условиях низкого пересыщения раствора. При этом образуется небольшое число зародышей, которые постепенно вырастают в крупные кристаллы. Благодаря медленному росту частиц осадка, снижается и захват примесей из раствора. Низкое пересыщение обеспечивают прибавлением по каплям разбавленного раствора осадителя при перемешивании и температуре, обеспечивающей повышенную растворимость осадка. Если осаждаемая форма образуется по экзотермической реакции, то осаждение ведут из горячего раствора. Если образование осадка является эндотермическим процессом, то осаждение ведут при охлаждении раствора льдом. Полученному осадку дают созреть при перемешивании с раствором в течение нескольких часов (или оставив осадок с раствором на ночь). При созревании мелкие частицы осадка за счет большой удельной поверхности растворяются, а крупные растут.

Аморфные осадки должны коагулировать. Коагуляцией называют слипание частиц осадка в крупные хлопья. Условия коагуляции: осаждение из горячего концентрированного раствора.

Отделение осадка от раствора путём фильтрования или центрифугирования. Обычно используют бумажные обеззоленные фильтры. Промывание осадка на фильтре с целью удаления примесей. Промывание ведут горячей дистиллированной водой с добавлением небольшого количества осадителя для снижения растворимости осадка. Иногда для лучшей коагуляции в промывную воду добавляют нитрат аммония или другой, улетучивающийся при прокаливании электролит. Можно промывать осадок также перед фильтрованием в стакане путем отстаивания, сливания раствора, добавления промывной воды и взмучивания. Цикл повторяют несколько раз. Такой способ промывания осадков называют декантацией.

Озоление фильтра и прокаливание осадка. Осадок с фильтром переносят в тигель, предварительно прокаленный до постоянного веса. Фарфоровые тигли гигроскопичны, поэтому их охлаждают после прокалики и хранят в эксикаторе, на дно которого помещают осушитель. В результате прокаливания осадок переходит в весовую форму. Требования, предъявляемые к весовой форме:

- строго определённый состав;
- воспроизводимость условий получения;
- достаточно высокое содержание определяемого элемента;
- устойчивость на воздухе по отношению к кислороду и влаге во время взвешивания.

Взвешивание тигля с осадком на аналитических весах.

4.2. Волюмометрия (объёмный анализ)

Объёмный анализ основан на измерении объёма раствора с известной концентрацией, который необходимо добавить к пробе для протекания аналитической реакции в соответствии со стехиометрическим уравнением. Добавляемый реагент называют титрантом, а его раствор с заданной концентрацией – титрованным раствором. Если исследуемое вещество твёрдое, то его растворяют. Затем с помощью мерной пипетки отбирают точный объём анализируемого раствора, называемый аликвотным. Задача состоит в определении точки эквивалентности – состояния системы, в котором полностью, в эквивалентных соотношениях, прореагировали определяемое вещество и титрант. Эту задачу решают путём титрования – добавления по каплям к аликвоте пробы раствора титранта. Первая избыточная капля титранта вызывает изменение окраски индикатора или физико-химических свойств раствора (электропроводности, электродного потенциала и т.п.), по которому определяют точку эквивалентности. Соответствующий ей объём титранта называют эквивалентным.

В точке эквивалентности число эквивалентов определяемого элемента равно числу эквивалентов титранта. Поскольку число эквивалентов равно произведению нормальной концентрации на объём раствора, в данном состоянии системы выполняется соотношение, называемое законом эквивалентов для растворов:

$$C_N \times V_{al} = C_T \times V_{eq} \quad (1)$$

где C_N - нормальная концентрация раствора пробы, V_{al} - объем аликвоты, C_T - нормальная концентрация раствора титранта, V_{eq} - измеренный эквивалентный объем. Из данной формулы можно рассчитать концентрацию пробы.

По типу аналитической реакции в объёмном анализе выделяют несколько методов, которые будут рассмотрены в последующих разделах.

5. ЗАДАЧИ НА РАСЧЁТ РЕЗУЛЬТАТОВ ВЕСОВОГО АНАЛИЗА

1. Из аликвотной части объемом 50 мл раствора сульфата алюминия осадил сульфат-ион в виде сульфата бария. Вес сухого осадка равен 0,2640 г. Вычислить концентрацию в г/л и в моль/л сульфат-ионов и сульфата алюминия. Ответ: 2,173 г/л SO_4^{2-} .

2. Из навески чугунных стружек массой 2,851 г, после соответствующей обработки, получили 0,0824 г диоксида кремния. Вычислить процентное содержание кремния в чугуне. Ответ: 1,35 %.

3. При анализе навески апатита массой 0,1112 г получили 0,9926 г сухого осадка $(NH_4)_3PO_4 \cdot 12MoO_3$. Вычислить процентное содержание P_2O_5 в апатите. Ответ: 33,78 %.

4. Из навески известняка массой 0,5210 г, после растворения её, соответствующих осадений и прокаливания, получили 0,2218 г CaO и 0,0146 г $Mg_2P_2O_7$. Вычислить процентное содержание карбонатов кальция и магния в известняке. Ответ: 75,98 и 2,12 %.

5. Из навески 0,8325 г латуни, состоящей из меди, олова и цинка, при анализе было получено 0,6728 г $CuCNS$ и 0,0423 г SnO_2 . Вычислить процентный состав латуни. Ответ: 42,23 % Cu , 4,00 % Sn , 53,77 % Zn .

6. В навеске 0,1341 г сильвинита определяли содержание калия осаднением его в форме $KClO_4$. Вес сухого осадка равен 0,2206 г. Вычислить процентное содержание хлорида калия в сильвините. Ответ: 88,52 %.

7. При анализе сурьмяного блеска Sb_2S_3 была взята навеска массой 0,1872 г. Вся сера была переведена в сульфат-ион, который осадил в виде $BaSO_4$, масса которого оказалась равной 0,3243 г. Вычислить процентное содержание Sb_2S_3 в руде. Ответ: 84,04 %.

8. При анализе навески пирита массой 0,4620 г получили 1,774 г сульфата бария. При параллельном анализе второй навески

0,4224 г получили 1,617 г сульфата бария. Каково среднее содержание серы в пирите? Ответ: 52,66 %.

9. Навеску цемента массой 1,861 г растворили и осадили кальций. Из 250 мл полученного фильтрата отобрали аликвоту объёмом 100 мл и осадили $MgNH_4PO_4$. После прокаливания получили весовую форму $Mg_2P_2O_7$, масса которой была равна 0,2516 г. Вычислить процентное содержание оксида магния в цементе. Ответ: 12,24 %.

10. При определении содержания оксида алюминия в железной руде осаждением $AlPO_4$ вместе с алюминием осаждаются фосфаты титана $Ti_2P_2O_9$ и циркония ZrP_2O_7 . Вычислить процентное содержание оксида алюминия в руде, если из навески руды массой 0,2430 г получили осадок фосфатов алюминия, титана и циркония общей массой 0,2512 г, а при дальнейшем анализе руды в ней было найдено 2,40 % титана и 0,050 % циркония. Ответ: 38,58 %.

11. При анализе навески фосфорита массой 0,2140 г получено 0,1536 г $Mg_2P_2O_7$. Вычислить процентное содержание P_2O_5 в фосфорите. Ответ: 45,75 %.

12. Навеску стали массой 1,086 г растворили и осадили диметилглиоксимат никеля. Масса высушенного осадка составила 0,2136 г. Вычислить процентное содержание никеля в стали. Ответ: 4,00 %.

13. Какова молярная концентрация серной кислоты, если на титрование 0,4519 г буры $Na_2B_2O_7 \cdot 10H_2O$ израсходовали 16,43 мл этого раствора. Ответ: 0,0721 М.

14. Из 6,227 г буры $Na_2B_2O_7 \cdot 10H_2O$ приготовили 250 мл раствора. На титрование аликвоты 25 мл этого раствора израсходовали 24,17 мл соляной кислоты. Определить нормальную концентрацию растворов буры и соляной кислоты. Ответ: 0,1306 и 0,1352 н.

15. 20 мл 0,2215 н. раствора соляной кислоты требуют для нейтрализации 21,40 мл раствора $Va(OH)_2$, а 25 мл уксусной кислоты нейтрализуются 22,55 мл того же раствора. Вычислить нормальную концентрацию уксусной кислоты. Ответ: 0,1867 н.

16. Рассчитать процентное содержание карбоната натрия в растворе с плотностью $1,05 \text{ г/см}^3$, если на титрование аликвоты 20 мл по метиловому оранжевому израсходовали 33,45 мл 0,57 н. раствора соляной кислоты. Ответ: 4,82 %.

17. Рассчитать концентрацию серной кислоты в г/л, если на титрование аликвоты 10 мл израсходовали 20,60 мл 1,01 н. раствора едкого натра. Ответ: 101,95 г/л.

18. Навеску смеси карбонатов натрия и калия массой 0,5 г растворили в мерной колбе на 100 мл. На нейтрализацию аликвоты объёмом 10 мл по метиловому оранжевому израсходовали 3,95 мл 0,2 н. раствора соляной кислоты. Вычислить процентное содержание карбоната натрия в смеси. Ответ: 30,3 %.

19. Навеску массой 4,0 г нитрата аммония растворили в мерной колбе на 500 мл. К аликвоте 25 мл добавили 10 мл раствора формалина. На титрование азотной кислоты, выделившейся при взаимодействии нитрата аммония с формалином, израсходовали 24,25 мл 0,1 н. раствора едкого натра. Влажность нитрата аммония 2,2 %. Вычислить процентное содержание NH_4NO_3 и азота в нитрате аммония в пересчёте на сухое вещество. Ответ: 99,3 и 34,75 %.

20. На титрование аликвоты ортофосфорной кислоты объёмом 10 мл израсходовали 8,2 мл 0,1 н. раствора щёлочи. Вычислить молярную концентрацию кислоты в пробе, если титрование вели до перехода окраски фенолфталеина из бесцветной в малиновую. Ответ: 0,041 М.

21. На титрование аликвоты серной кислоты объёмом 10 мл израсходовали 13,4 мл 0,1 н. раствора щёлочи. Вычислить молярную концентрацию кислоты. Ответ: 0,067 М.

22. На титрование аликвоты гидроксида бария объёмом 10 мл израсходовали 24,6 мл 0,1 н. раствора соляной кислоты. Вычислить молярную концентрацию $\text{Ba}(\text{OH})_2$. Ответ: 0,123 М.

23. На титрование аликвоты раствора карбоната натрия объёмом 10 мл израсходовали 14,2 мл 0,1 н. раствора серной кислоты. Вычислить нормальную и молярную концентрации карбоната натрия, если титрование вели до обесцвечивания розовой окраски фенолфталеина. Ответ: 0,284 н., 0,142 М.

24. На титрование аликвоты раствора сульфата никеля (II) объёмом 10 мл израсходовали 12,4 мл 0,05 М раствора трилона Б. Какова нормальная концентрация сульфата никеля? Ответ: 0,124 н.

25. Сколько миллилитров раствора трилона Б с концентрацией 0,05 М будет израсходовано на титрование аликвоты объёмом 10 мл раствора с концентрацией по сульфату цинка 0,14 н. и по хлориду меди (II) 0,08 М? Ответ: 30 мл.

6. АЛКАЛИМЕТРИЯ И АЦИДОМЕТРИЯ (КИСЛОТНО-ОСНОВНОЕ ТИТРОВАНИЕ)

6.1. Основные понятия

Аналитическая реакция – нейтрализация кислоты щёлочью или, наоборот, щелочи кислотой. Расчёт результатов ведут по уравнению, вытекающему из (1):

$$C_N = \frac{C_T \times V_{eq}}{V_{al}}, \text{ экв/л.} \quad (2)$$

Точку эквивалентности определяют обычно с помощью цветных индикаторов. Индикаторами являются слабые органические кислоты или основания, у которых ионная и молекулярная формы имеют различную окраску. Например, фенолфталеин содержит фенольную функциональную группу, метилооранж – ароматическая сульфокислота с функциональной группой $\square\text{SO}_3\text{H}^-$. Процесс их диссоциации в общем виде можно представить уравнением:



Константа диссоциации индикатора равна:

$$K_d = [H^+] \times \frac{[Ind^-]}{[HInd]} \quad (3)$$

Концентрации ионной и молекулярной форм в середине области перехода окраски индикатора равны между собой и $\text{pH}_{\text{пер}} = \text{p}K_d$. При $[Ind^-] = 10[HInd]$ цвет раствора будет обусловлен окраской ионной формы индикатора и, наоборот, при $[Ind^-] = 0,1[HInd]$ раствор будет окрашен молекулярной формой индикатора, и переход окраски произойдёт в области $\text{pH} = \text{p}K_d = 1$.

Фенолфталеин является очень слабой кислотой, поэтому он изменяет окраску от бесцветной к малиновой в слабощелочной области, при $\text{pH} = 8,3\text{--}10$. Метилоранж – кислота средней силы, изменяет окраску от красной к жёлтой в слабокислой области при $\text{pH} = 3,7\text{--}5,1$. Лакмус изменяет окраску от красной к синей в нейтральной области, при pH около 7.

Так как индикатор должен изменять окраску в точке эквивалентности, для правильного его выбора необходимо знать за-

висимость рН от объёма добавленного в ходе анализа титранта. Эти зависимости называют кривыми титрования.

6.2. Кривая титрования сильной кислоты щёлочью

Возьмём аликвоту раствора сильной кислоты объёмом 10 мл (0,01 л) и будем титровать её 0,1 н. раствором щелочи. Концентрацию кислоты в примере выберем 0,1 н. В табл. 1 приведены рассчитанные значения рН в ходе титрования. Зависимость рН от объёма добавленного титранта представлена на рис. 7.

Таблица 1

Данные для построения кривой титрования

$V_{щ}$, мл	$V_{общ}$, мл	Число эквивалентов ионов H^+ или OH^- (n_{Σ})	$[H^+] = n_{\Sigma}/V_{общ}$, моль/л	$pH = -lg[H^+]$
0	10	$n_{H^+} = C_K \cdot V_K = 0,1 \cdot 0,01 = 10^{-3}$	$10^{-3}/0,01 = 0,1$	1
9	19	$10^{-3} - C_{щ} \cdot V_{щ} = 10^{-3} - 0,1 \cdot 0,009 = 10^{-4}$	$10^{-4}/0,019 = 5,26 \cdot 10^{-3}$	2,28
9,9	19,9	$n_{H^+} = 10^{-3} - 0,1 \cdot 0,0099 = 10^{-5}$	$5,025 \cdot 10^{-4}$	3,30
9,99	19,99	$n_{H^+} = 10^{-3}$	$5,05 \cdot 10^{-5}$	4,30
10	20	$n_{H^+} = n_{OH^-} = 10^{-7}$	10^{-7}	7,00
10,01	20,01	$n_{OH^-} = 10^{-6}$	$1,98 \cdot 10^{-10}$	9,70
10,1	20,1	$n_{OH^-} = 10^{-5}$	$2,0 \cdot 10^{-11}$	10,7
11	21	$n_{OH^-} = 10^{-4}$	$2,1 \cdot 10^{-12}$	11,68
20	40	$n_{OH^-} = 10^{-3}$	$4,0 \cdot 10^{-13}$	12,4

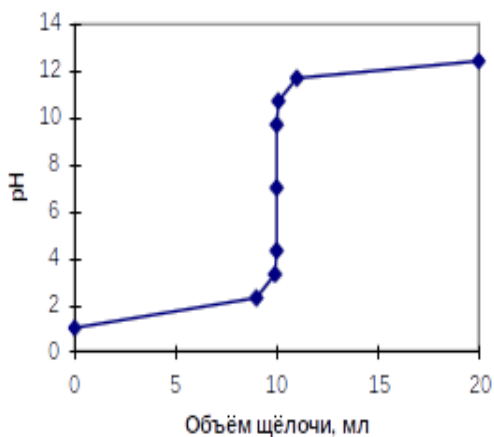


Рис. 7. Кривая титрования сильной кислоты щёлочью

Точка эквивалентности соответствует объёму титранта 10 мл. Вблизи точки эквивалентности происходит резкий скачок величины рН. При добавлении капли щёлочи (0,01-0,02 мл) рН возрастает на 3-6 единиц. Поэтому точку эквивалентности можно засечь с помощью любого цветного индикатора, изменяющего окраску в области значений рН от 4 до 10.

Кривая титрования щёлочи кислотой приведена на рис.8

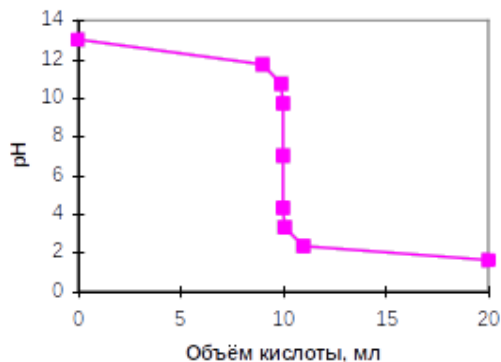


Рис. 8. Кривая титрования щёлочи сильной кислотой

6.3. Кривая титрования слабой кислоты щёлочью

Возьмём в аликвоту 0,1 М раствора уксусной кислоты объёмом 10 мл и будем титровать её 0,1М раствором щёлочи. Результаты расчёта кривой титрования приведены в табл. 2. и на рис.9.

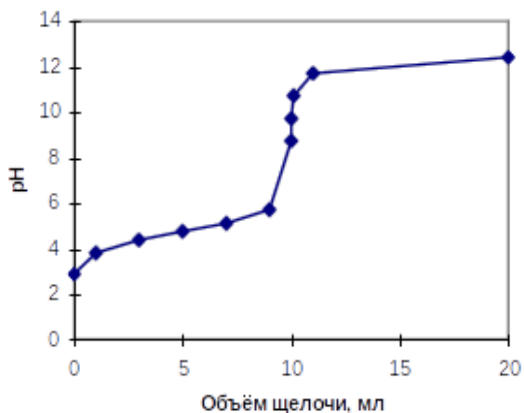


Рис.9. Кривая титрования слабой кислоты щёлочью.

Таблица 2

Данные для построения кривой титрования

V _щ , мл	тип раствора	Формулы для расчёта	pH
0	Слабая кислота	$pH = \frac{1}{2} (pK_d + \lg C) = \frac{1}{2} (4,756 + \lg 0,1)$	2,88
1	Область буферных растворов типа 1: Слабая кислота плюс её соль (продукт нейтрализации кислоты) CH ₃ COOH + CH ₃ COONa	$pH = pK_d + \lg(C_c/C_k) = 4,756 + \lg(10^{-4}/9 \cdot 10^{-4})$	3,80
3		$pH = 4,756 + \lg(3/7)$	4,39
5		$pH = pK_d$	4,756
7		$pH = 4,756 + \lg(7/3)$	5,12
9		$pH = 4,756 + \lg 9$	5,71
10	гидролизующая соль CH ₃ COONa	$[OH^-] = (K_h \cdot C)^{\frac{1}{2}} = (5,7 \cdot 10^{-10} \cdot 0,05)^{\frac{1}{2}} = 5,34 \cdot 10^{-6}$; $pOH = -\lg 5,34 \cdot 10^{-6} = 5,27$;	8,73
10,01	избыток щёлочи	$pOH = -\lg C_{щ}$; $pH = 14 - pOH$; Расчёт избыточной C _щ в табл. 1.	9,7
10,1			10,7
11			11,68
20			12,4

При рассмотрении кривой титрования обращает на себя внимание то, что точка эквивалентности лежит в щелочной области. Скачок значений pH вблизи точки эквивалентности меньше, чем на рис.1, не превышает одной-двух единиц при добавлении одной капли титранта. Для титрования следует выбирать индикатор, изме-

няющий окраску в щелочной среде, в примере – при pH=9-10, например, фенолфталеин.

Кривая титрования слабого основания кислотой, например, раствора аммиака или его органического производного – амина, будет зеркальным отображением графика 6.2.3. Точка эквивалентности при этом окажется в кислой области. Для её определения необходим индикатор, изменяющий окраску в выбранном примере в области значений pH = 4-5, например, метиловый оранжевый (метилоранж).

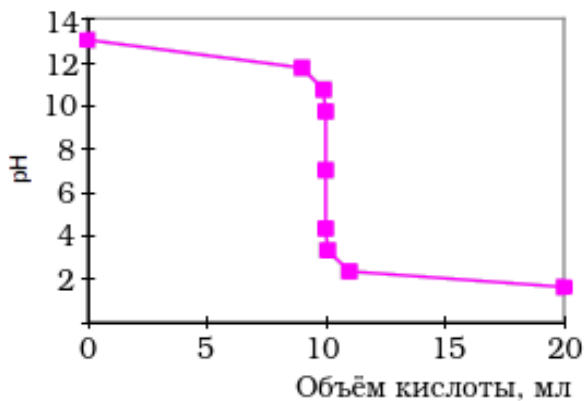


Рис.10. Кривая титрования щёлочи сильной кислотой

6.4. Кривая титрования раствора соли слабого электролита

Рассмотрим в качестве примера кривую титрования раствора соды. Так как ионы слабой угольной кислоты связывают катионы H^+ , карбонатные растворы можно титровать кислотами. Нейтрализация протекает в две ступени:

1. $CO_3^{2-} + H^+ = HCO_3^-$;
2. $HCO_3^- + H^+ = H_2CO_3$.

Соответственно, на кривой титрования наблюдаются две точки эквивалентности. Результаты расчёта кривой титрования аликвоты 0,1 М раствора соды объёмом 10 мл раствором соляной кислоты концентрацией 0,1 М приведены в табл.3 и на рис.11.

На кривой титрования наблюдаются две точки эквивалентности, соответствующие добавлению 10 и 20 мл кислоты. Скачки pH в них невелики, менее 2 единиц. Первую точку эквивалентности

можно определить по обесцвечиванию фенолфталеина при $\text{pH}=8,3$, вторую – по переходу окраски метилового оранжевого из жёлтой в красную в области pH около $3,7$.

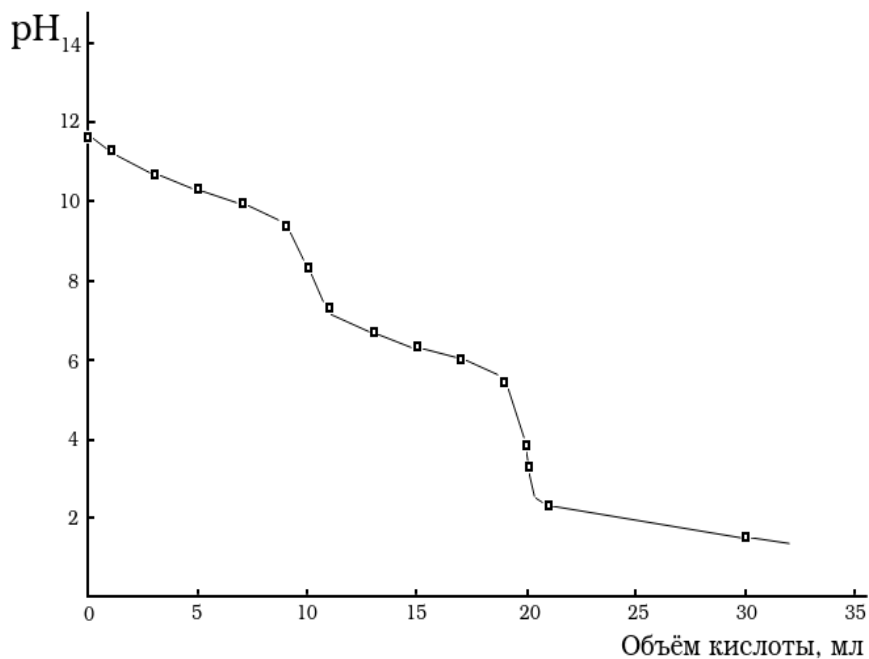


Рис. 11. Кривая титрования соды кислотой

Таблица 3

Расчёт кривой титрования соды кислотой

V_K , мл	Тип раствора	Формулы для расчета	pH
0	Гидролизующая соль	$[\text{OH}^-] = (K_{h,1} \cdot C)^{1/2} = (2,13 \cdot 10^{-4} \cdot 0,1)^{1/2}$; $p\text{OH} = -\lg[\text{OH}^-]$; $p\text{H} = 14 - p\text{OH}$	11,66
1	Область буферных растворов типа 2: смесь средней и кислой солей $\text{Na}_2\text{CO}_3 + \text{NaHCO}_3$	$p\text{H} = pK_{d,2} + \lg(C_C/C_K) = 10,33 + \lg 9$	11,28
3		$p\text{H} = 10,33 + \lg(7/3)$	10,70
5		$p\text{H} = pK_{d,2} = 10,33$	10,33
7		$p\text{H} = 10,33 + \lg(3/7)$	9,96
9		$p\text{H} = 10,33 + \lg(1/9)$	9,38
10	Кислая соль слабой кислоты	$p\text{H} = 1/2(pK_{d,1} + pK_{d,2}) = 1/2(6,35 + 10,33)$	8,34
11	Область буферных растворов типа 1: Слабая кислота плюс её соль $\text{H}_2\text{CO}_3 + \text{Na}_2\text{CO}_3$	$p\text{H} = pK_{d,1} + \lg(C_C/C_K) = 6,35 + \lg 9$	7,30
13		$p\text{H} = 6,35 + \lg(7/3)$	6,72
15		$p\text{H} = pK_{d,1}$	6,35
17		$p\text{H} = 6,35 + \lg(3/7)$	5,98
19		$p\text{H} = 6,35 + \lg(1/9)$	5,40
20	Слабая кислота H_2CO_3	$p\text{H} = 1/2(pK_{d,1} - \lg C) = 1/2(6,35 - \lg 0,05)$	3,83
20,1	Избыток сильной кислоты	$p\text{H} = -\lg[\text{H}^+]_{\text{изб}} = -\lg(5 \cdot 10^{-4})$	3,30
21		$p\text{H} = -\lg(4,76 \cdot 10^{-3})$	2,32
30		$p\text{H} = -\lg 0,033$	1,48

6.5. Кривая титрования смеси сильной и слабой кислот

Кривая титрования получается совмещением соответствующих участков рис. 1 и 3. Первый участок соответствует титрованию сильной кислоты. Поэтому в первой точке эквивалентности pH раствора определяется присутствием слабой кислоты. Далее кривая титрования аналогична таковой на рис. 3. В качестве примера рассмотрим титрование аликвоты объемом 10 мл, содержащей 0,1 М соляную и 0,1 М уксусную кислоты, 0,1 н. раствором щёлочи.

На первом участке кривой титрования следует учесть неполную диссоциацию слабой кислоты, вследствие чего первая точка

эквивалентности смещена в кислую область. Формулу для расчёта концентрации ионов водорода получим из условия баланса зарядов, пренебрегая вкладом в него ионов гидроксила, который мал в кислой среде:

Баланс зарядов:

$$[H^+] + [Na^+] = [Cl^-] + [CH_3COO^-];$$

В этом уравнении произведём следующие подстановки:

$$[Na^+] = C_{щ} \cdot V_{щ} / V_{общ} = 0,1 V_{щ} / V_{общ};$$

$$[Cl^-] = C_{HCl} \cdot V_{HCl} / V_{общ} = 10^{-3} / V_{общ};$$

$$[CH_3COO^-] = K_d \cdot [CH_3COOH] / [H^+] = K_d \cdot 10^{-3} / V_{общ} \cdot [H^+];$$

После подстановок получаем уравнение второй степени для вычисления $[H^+]$:

$$[H^+]^2 \cdot (10^{-3} \cdot 0,1 V_{щ}) \cdot [H^+] / V_{общ} \cdot K_d \cdot 10^{-3} / V_{общ} = 0;$$

Решение находим по формуле:

$$[H^+] = (10^{-3} \cdot 0,1 \cdot V_{щ}) / 2V_{общ} + \left\{ (10^{-3} \cdot 0,1 \cdot V_{щ})^2 / 4V_{общ}^2 + K_d \cdot 10^{-3} / V_{общ} \right\}^{1/2} \quad (4)$$

Таблица 4

Расчёт кривой титрования смеси соляной и уксусной кислот щёлочью

V _щ , мл	Тип раствора	Формулы для расчёта	pH
0	Сильная кислота	$pH = -lgC_{HCl}$	1
5	смесь кислот	по (2.4)	1,48
9			2,26
9,5			2,54
10	слабая кислота	$pH = \frac{1}{2}(pK_d - lgC) = \frac{1}{2}(4,756 - lg0,1)$	2,88
11	область буферных растворов типа 1: слабая кислота плюс её соль CH ₃ COOH + CH ₃ COONa (соль является продуктом нейтрализации)	$pH = pK_d + lg(C_C/C_K) = 4,756 + lg(10^{-4}/9 \cdot 10^{-4})$	3,80
13		$pH = 4,756 + lg(3/7)$	4,39
15		$pH = pK_d$	4,756
17		$pH = 4,756 + lg(7/3)$	5,12
19		$pH = 4,756 + lg9$	5,71
20	гидролизующаяся соль CH ₃ COONa	$[OH^-] = (K_h \cdot C)^{1/2} = (5,7 \cdot 10^{-10} \cdot 0,05)^{1/2} = 5,34 \cdot 10^{-6};$ $pOH = -lg5,34 \cdot 10^{-6} = 5,27;$	8,73
20,01	избыток щёлочи	$pOH = -lgC_{щ}; pH = 14 - pOH;$ Расчёт избыточной C _щ в табл. 1.	9,7
20,1			10,7
21			11,68
30			12,4

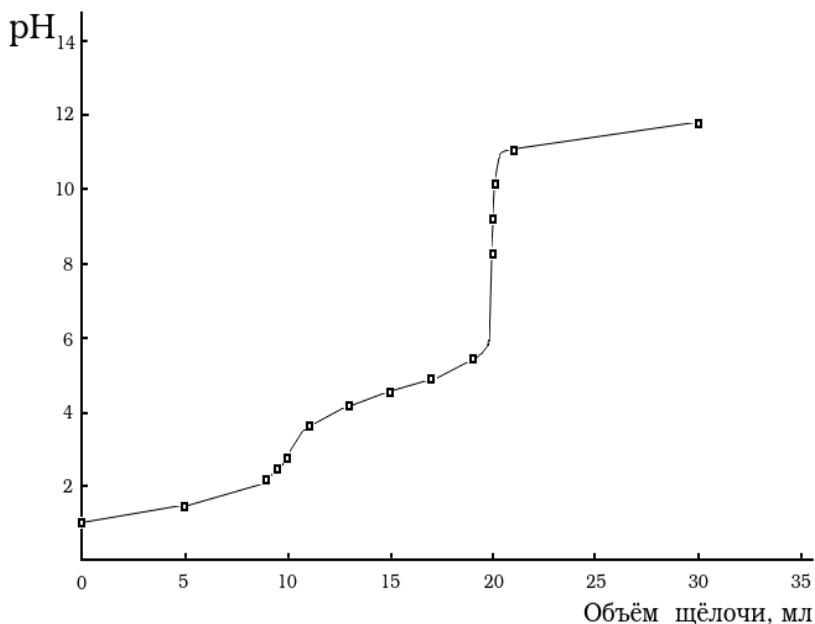


Рис.12. Кривая титрования смеси слабой и сильной кислот щёлочью

Первой точке эквивалентности, соответствующей содержанию в пробе сильной кислоты, в рассматриваемом примере отвечает слабый скачок значений pH, который можно зафиксировать с помощью pH-метра или, менее точно, по жёлтому окрашиванию динитрофенола. Если вторая кислота слабее уксусной, например, фенол с $K_d=10^{-10}$, то первая точка эквивалентности будет выражена резко, но слабее проявится вторая точка эквивалентности.

6.6 Кривая титрования слабой многоосновной кислоты щёлочью

Если слабая кислота многоосновная, то на кривой титрования будет несколько точек эквивалентности, соответственно числу ступеней диссоциации. Рассмотрим кривую титрования 10 мл 0,1 М фосфорной кислоты 0,1 н. щёлочью.

Таблица 5

Расчёт кривой титрования фосфорной кислоты щёлочью

$V_{щ}$, мл	Тип раствора	Формулы для расчёта	pH
0	Слабая кислота	$pH = \frac{1}{2}(pK_{d,1} - lgC) = \frac{1}{2}(2,148 - lg0,1)$	1,57
3	Буферный раствор типа слабая	$pH = pK_{d,1} + lg(C_C/C_K) = 2,148 + lg(3/7)$	1,78
5	Кислота плюс её	$pH = pK_{d,1}$	2,148
7	соль H_3PO_4 +	$pH = 2,148 + lg(7/3)$	2,52
9	NaH_2PO_4	$pH = 2,148 + lg9$	3,10
10	кислая соль слабой кислоты NaH_2PO_4	$pH = \frac{1}{2}(pK_{d,1} + pK_{d,2}) = \frac{1}{2}(2,148 + 7,198)$	4,67
11	Буфер NaH_2PO_4 (слабая кислота) +	$pH = pK_{d,2} + lg[HPO_4^{2-}] / [H_2PO_4^-] = 7,198 + lg(1/9)$	6,24
13	$+ Na_2HPO_4$	$pH = 7,198 + lg(3/7)$	6,83
15	(её соль)	$pH = pK_{d,2}$	7,20
17		$pH = 7,198 + lg(7/3)$	7,57
19		$pH = 7,198 + lg9$	8,15
20	кислая соль слабой кислоты Na_2HPO_4	$pH = \frac{1}{2}(pK_{d,2} + pK_{d,3}) = \frac{1}{2}(7,198 + 11,90)$	9,55
21	Буфер Na_2HPO_4 (слабая кислота) +	$pH = pK_{d,3} + lg[PO_4^{3-}] / [HPO_4^{2-}] = 11,90 + lg(1/9)$	10,95
23	Na_3PO_4 (её соль)	$pH = 11,90 + lg(3/7)$	11,53
25		$pH = pK_{d,3}$	11,90
30	Гидролизующаяся соль Na_3PO_4	$[OH^-] = (K_b \cdot C)^{1/2} = (7,94 \cdot 10^{-3} \cdot 0,025)^{1/2}$	12,15
40	Избыток щелочи	$pOH = -lgC_{щ}; pH = 14 - pOH$	12,30

Вследствие малой константы диссоциации кислоты по третьей ступени, на кривой титрования фосфорной кислоты можно выделить только 2 скачка значений pH, соответствующих двум эквивалентным точкам. Первую из них при pH около 4,7 удобно определять с помощью индикатора бромкрезолового зелёного по переходу окраски из жёлтой в голубую, вторую эквивалентную точку при pH в районе 9,6 можно определить с тимоловым голубым.

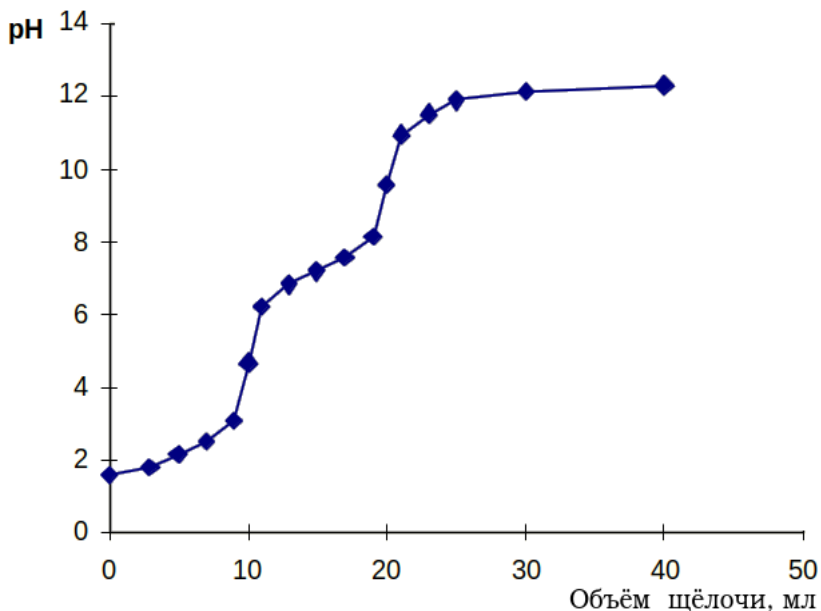
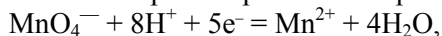


Рис.13. Кривая титрования фосфорной кислоты щёлочью

7. РЕДОКСИМЕТРИЯ (ОКИСЛИТЕЛЬНО-ВОССТАНОВИТЕЛЬНОЕ ТИТРОВАНИЕ)

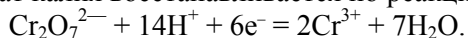
Аналитическая реакция – окислительно-восстановительная. В зависимости от титранта можно выделить следующие основные виды редоксиметрии:

1. Перманганатометрия – титрование раствором KMnO_4 в кислой среде. Восстановление титранта протекает по реакции:

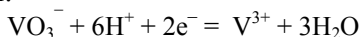


в ходе которой малиновый раствор перманганата обесцвечивается. От первой избыточной капли титранта появляется розовая окраска, по которой отмечают точку эквивалентности.

2. Дихроматометрия – титрование раствором $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ в кислой среде. Дихромат калия восстанавливается по реакции:



3. Ванاداتометрия – титрование кислым раствором ванадата аммония по реакции:



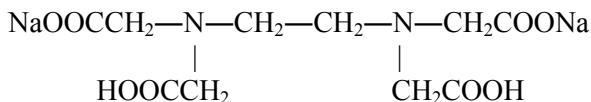
4. Йодометрия – титрование раствором йода. Часто применяют метод обратного титрования – к аликвоте пробы добавляют избыток титрованного раствора йода, а затем оттитровывают избыточный йод раствором тиосульфата натрия.

5. Восстановительное титрование растворами соли Мора, как часто называют сульфат железа (2+), тиосульфата натрия и др.

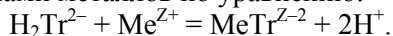
Расчёт результатов ведут по формуле (2.2), но нормальные концентрации титранта и определяемого элемента выражают в электрохимических эквивалентах на литр. Электрохимический эквивалент равен молярной массе соединения, делённой на число электронов в полуреакции его восстановления или окисления. Например, электрохимический эквивалент перманганата калия равен молярной массе, делённой на 5, тогда как химический эквивалент этого соединения в обменной реакции равен молярной массе.

8. КОМПЛЕКСОМЕТРИЯ

Аналитическая реакция – связывание определяемого элемента в растворимый комплекс. В качестве титрантов используют органические комплексоны с несколькими функциональными группами в молекуле, которые образуют с катионами металлов пяти- или шестичленные гетероциклы, называемые хелатами. Наиболее распространенный комплексон – дигидроэтилендиаминтетраацетат натрия, имеющий техническое название трилон Б. Формула трилона Б следующая:

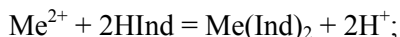


Образующийся в результате диссоциации в растворе анион дигидроэтилендиаминотетраацетата обозначим условно H_2Tr^{2-} . Он реагирует с катионами металлов по уравнению:

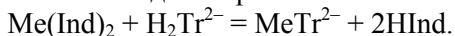


Как следует из уравнения реакции, она протекает не в эквивалентных, а в молярных соотношениях: 1 моль определяемого элемента на один моль трилона. Поэтому при расчете результатов по формуле (2.2) используют не нормальные, а молярные концентрации. Индикаторы трилонометрического титрования – это слабые окрашенные органические кислоты, образующие с катионами ме-

таллов комплексы, менее устойчивые, чем комплексы с трилоном. При добавлении индикатора раствор окрашивается за счет образования металл-индикаторного комплекса:



С индикатором связана небольшая часть катионов металла. Остальные катионы определяемого элемента в ходе титрования постепенно связываются в комплекс с трилоном. Когда все свободные катионы металла будут связаны с трилоном, он вытеснит индикатор из неустойчивого металл-индикаторного комплекса:



В результате происходит изменение окраски раствора, что позволяет установить точку эквивалентности.

БИБЛИОГРАФИЧЕСКИЙ СПИСОК

1. Васильев В.П. Аналитическая химия: учебник: в 2 кн. Кн.1. Титриметрические и гравиметрические методы анализа / В.П. Васильев. – 4-е изд., стер. – М.: Дрофа, 2004. – 368 с.
2. Васильев В.П. Аналитическая химия: учебник: в 2 кн. Кн.2. Физико-химические методы анализа / В.П. Васильев. – 5-е изд., стер. – М.: Дрофа, 2005. – 383 с.
3. Пилипенко А.Т. Аналитическая химия: учеб. пособие. Кн. 1 / А.Т. Пилипенко, И.В. Пятницкий. - М.: Химия, 1990. – 480 с.
4. Васильев В. П. Аналитическая химия [Текст]: сб. вопросов, упражнений и задач / В. П. Васильев, Л. А. Кочергина, Т. Д. Орлова; под ред. В. П. Васильева. – 4-е изд., стер. – М.: Дрофа, 2006. – 318 с.
5. Аналитическая химия. Химические методы анализа: учеб. пособие для вузов / О.М.Петрухин (ред.) и др. – М.: Химия, 1993. – 397 с.

СОДЕРЖАНИЕ

ВВЕДЕНИЕ	3
1. ОБЩИЕ ВОПРОСЫ АНАЛИТИЧЕСКОЙ ХИМИИ	3
2. СХЕМА КАЧЕСТВЕННОГО АНАЛИЗА КАТИОНОВ	5
2.1. Основные понятия и определения	5
2.2. Качественные аналитические реакции катионов	13
3. ЗАДАЧИ НА СОСТАВЛЕНИЕ СХЕМ АНАЛИЗА КАТИОНОВ	24
3.1. Пример решения задач на основании схем качественного анализа	24
3.2. Задачи для решения	26
4. КОЛИЧЕСТВЕННЫЙ АНАЛИЗ. ГРАВИМЕТРИЯ И ВОЛЮМОМЕТРИЯ	31
4.1. Гравиметрия (Весовой анализ)	31
4.2. Волюмометрия (объёмный анализ)	33
5. ЗАДАЧИ НА РАСЧЁТ РЕЗУЛЬТАТОВ ВЕСОВОГО АНАЛИЗА	34
6. АЛКАЛИМЕТРИЯ И АЦИДОМЕТРИЯ (КИСЛОТНО-ОСНОВНОЕ ТИТРОВАНИЕ)	37
6.1. Основные понятия	37
6.2. Кривая титрования сильной кислоты щёлочью	38
6.3. Кривая титрования слабой кислоты щёлочью	39
6.4. Кривая титрования раствора соли слабого электролита	41
6.5. Кривая титрования смеси сильной и слабой кислот	43
7. РЕДОКСИМЕТРИЯ (ОКИСЛИТЕЛЬНО-ВОССТАНОВИТЕЛЬНОЕ ТИТРОВАНИЕ)	48
8. КОМПЛЕКСОНОМЕТРИЯ	49
БИБЛИОГРАФИЧЕСКИЙ СПИСОК	50

ХИМИЯ

АНАЛИТИЧЕСКАЯ ХИМИЯ

*Методические указания к самостоятельным работам
для студентов бакалавриата направления 22.03.02*

Сост.: *П.В. Згонник, А.А. Кужаева*

Печатается с оригинал-макета, подготовленного кафедрой
общей химии

Ответственный за выпуск *А.А. Кужаева*

Лицензия ИД № 06517 от 09.01.2002

Подписано к печати 25.03.2019. Формат 60×84/16.

Усл. печ. л. 3,0. Усл.кр.-отт. 3,0. Уч.-изд.л. 2,7. Тираж 50 экз. Заказ 257. С 96.

Санкт-Петербургский горный университет
РИЦ Санкт-Петербургского горного университета
Адрес университета и РИЦ: 199106 Санкт-Петербург, 21-я линия, 2