

ХИМИЯ. ЧАСТЬ 2
АНАЛИТИЧЕСКАЯ ХИМИЯ

*Методические указания к практическим занятиям
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. ЧАСТЬ 2

АНАЛИТИЧЕСКАЯ ХИМИЯ

*Методические указания к практическим занятиям
для студентов бакалавриата направления 22.03.02*

САНКТ-ПЕТЕРБУРГ
2019

УДК 541.1.076 (073)

ХИМИЯ. ЧАСТЬ 2. Аналитическая химия: Методические указания к практическим занятиям / Санкт-Петербургский горный университет. Сост.: *П.В. Згонник, В.А. Черняев*. СПб, 2019. 51 с.

Методические указания ориентированы на развитие у студентов в процессе обучения навыков самостоятельного мышления и работы со специальной литературой, а также призваны помочь студентам в выполнении домашних заданий и лабораторных работ. В каждом разделе приведен 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 немыслима без химического анализа полезных ископаемых, металлургического сырья и производимого металла. Поэтому знакомство с аналитической химией является непременным 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.

Цель практических занятий - закрепление теоретического материала, который излагается на лекциях и в дальнейшем прорабатывается студентами по учебникам и учебным пособиям. 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 на практических занятиях.

Методические указания предназначены для практических занятий 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

1.1. Предмет аналитической химии. Виды химического анализа

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, изучающую 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 (—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 определение 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.

1.2. Требования, предъявляемые к результатам анализа

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 даёт аналитическая лаборатория завода. Полевые анализы полезных ископаемых дают геологу возможность оценить общие запасы элементов и сделать вывод об экономической целесообразности разработки месторождения. Таким образом, результаты химического анализа непосредственного учитываются в практической деятельности человека и могут серьёзно на неё влиять. В силу указанных причин, к результатам анализа предъявляются определённые требования, соблюдение которых позволяет использовать на практике полученные данные. Важнейшими из целого ряда требований, предъявляемых к результатам анализа, являются **достоверность, точность и воспроизводимость**. Несоответствие хотя бы одному из этих трёх критериев делает всю работу химиков-аналитиков бесполезной.

1. Достоверность. Под достоверностью понимают соответствие заявленных результатов анализа отобранной пробы химическому составу всей совокупности вещества, представленного на анализ. Ключевую роль в обеспечении достоверности играет первичный отбор пробы, или, как принято говорить, пробоотбор. При анализе руд, минералов и иных объектов окружающей среды, а также на производстве при анализе сырья или готовой продукции, приходится иметь дело с весьма большими количествами исходного материала, порой – десятками тысяч тонн. Вместе с тем, химик-аналитик в лаборатории работает с граммами, самое большее – десятками граммов вещества. Поэтому для каждого вида анализа разрабатываются и подлежат выполнению особые методики пробоотбора. Вначале отбирают так называемую среднюю пробу. Отбор средней пробы – ключевая операция, от которой зависит достоверность анализа. Если неправильно отобрать среднюю пробу, то при дальнейшем её исследовании со всей возможной тщательностью и аккуратностью полученный результат всё равно окажется недостоверным. Поэтому пробоотбор осуществляют строго определённым образом: отбирают образцы из различных частей анализируемого вещества (например, доставленного на завод сырья), измельчают его и смешивают. Затем

из средней пробы отбирают часть для анализа в лаборатории, при этом главную часть пробы сохраняют для возможности выполнения повторных анализов.

2. Точность. Под точностью подразумевают близость экспериментально полученных результатов анализа и истинного содержания того или иного компонента пробы. Точность анализа определяется целым рядом факторов. Во-первых, это – особенности протекания химической реакции, осуществляемой при аналитическом определении того или иного компонента: значения константы равновесия либо произведения растворимости, концентрации реагентов, изменение растворимости при добавлении какого-либо компонента в раствор и т. д. Во-вторых, точность анализа определяется погрешностью (величиной случайной ошибки) используемого аналитического оборудования: весов, мерной посуды, а также, аналитических приборов, использованных для анализа физико-химическими методами. В третьих, точность измерения зависит от физиологической возможности человека осуществлять те или иные наблюдения за изменением цвета раствора, его помутнением, и т. д. Так, например, глаз женщины в тысячу раз более чувствителен к изменению оттенков окраски, чем глаз мужчины. В том числе и по этой причине повсюду в мире в аналитических лабораториях в основном работают женщины. Упомянутые факторы обуславливают ***определяемый минимум*** вещества в качественном анализе (как правило, он составляет примерно 0,01 мкг) и ***предел чувствительности метода*** количественного анализа. Если при осуществлении качественной аналитической реакции или при попытке количественного определения того или иного компонента его не удаётся обнаружить, то это вовсе не означает, что данный компонент вообще отсутствует в пробе. В протоколе анализа будет записано: «содержание компонента такого-то ниже предела чувствительности метода», так как не исключено, что при использовании более чувствительной методики анализа этот компонент удастся обнаружить.

3. Воспроизводимость. Воспроизводимостью называют тенденцию результатов анализа, полученных одним и (или) различными методами к сходимости в некотором заданном интервале в об-

ласти определённого значения. (Наличие статистического разброса в пределах определённого интервала обусловлено случайными ошибками, источники которых указаны выше.) При проведении анализа могут возникать систематические ошибки, то есть, устойчивое отклонение от истинного результата в какую-то одну сторону. Во-первых, возможна систематическая погрешность средств измерения, обусловленная их некорректной работой: скажем, занижение массы пробы за счёт заедания механизмов весов или их негоризонтальной установки, и т. п. В данном примере при многократном проведении анализа и взвешивании на этих и на других, исправных весах будут получены результаты, стабильно отличающиеся один от другого. Во-вторых это — человеческий фактор, неправильные действия и ошибки экспериментатора, применение методики для анализа тех объектов и в тех условиях, на которые она не рассчитана. И в том, и в другом случае, результат ошибочного анализа будет стабильно отклоняться от истинного содержания компонента в пробе.

Существуют и иные критерии применимости результатов химического анализа на практике, соответствие которым не является столь принципиальным и существенным.

2. СХЕМА КАЧЕСТВЕННОГО АНАЛИЗА КАТИОНОВ

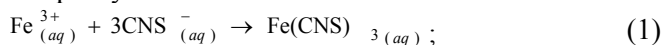
2.1. Основные понятия и определения

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.

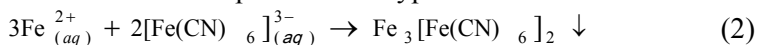
Качественный химический анализ основан на проведении специфических качественных аналитических реакций. **Качественная аналитическая реакция** – процесс, в результате которого определяемый элемент или ион переходит в новое соединение, обладающее легко определяемым характерным признаком, которым чаще всего 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, NH₃, H₂S 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»

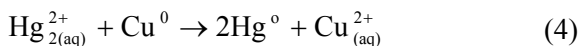
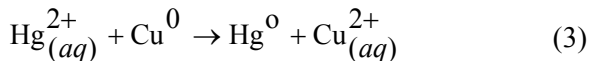


Качественная реакция бывает характерной для одного какого-либо вида иона (элемента) или для группы ионов (элементов). В последнем случае все другие ионы, кроме определяемого, будут мешать проведению анализа. В зависимости от последовательности аналитических операций, предотвращающих мешающее действие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

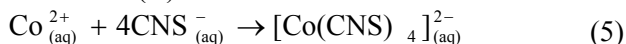
Дробный анализ основан на использовании качественных реакций и специфических приемов «маскировки» мешающих ионов без предварительного выделения определяемых элементов в отдельные группы.

Например:

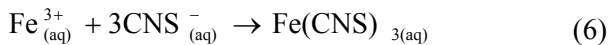
1. **Обнаружение** $\text{Hg}^{2+}_{(aq)}$ или $\text{Hg}^{2+}_{2(aq)}$ может быть достигнуто восстановлением их металлической медью с образованием медно-ртутной амальгамы (светлое пятно на медной пластине)



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

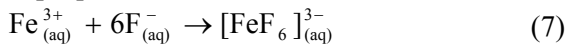


Мешающим ионом является $\text{Fe}^{3+}_{(aq)}$, аналогично реагирующий с тиоцианатом с образованием красного раствора тритиоцианата железа (III):



Красная окраска раствора «забивает» 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

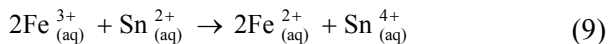


или оксалатных комплексов



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

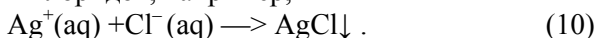
В студенческом практикуме предлагается использовать систематический анализ катионов кислотно-основным методом, как более простой и наглядный. При этом состав анализируемых растворов упрощён и ограничен наиболее часто встречающимися элементами, содержащимися в полиметаллических рудах цветных металлов, 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:

Na^+ , K^+ , NH_4^+ , Ag^+ , Pb^{2+} , Hg_2^{2+} ,
 Ca^{2+} , Ba^{2+} , Al^{3+} , Zn^{2+} , Cr^{3+} , Fe^{3+} , Mn^{2+} , Mg^{2+} ,
 Co^{2+} , Ni^{2+} , Cd^{2+} , Cu^{2+} , Hg^{2+} .

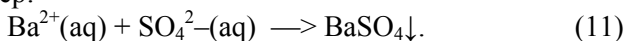
В качестве групповых реагентов кислотно-основного метода анализа применяют соляную и серную кислоты, щёлочи и гидроксид аммония. Кислотно-основной метод анализа основан на выделении шести аналитических групп:

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,



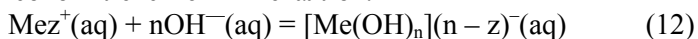
III группа содержит Ca^{2+} и Ba^{2+} . Групповым реагентом является серная кислота, осаждающая соответствующие катионы в виде сульфатов, например:



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:

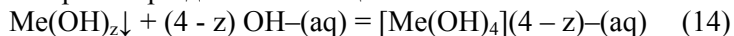


где $n = 4$ или 6 , $\text{Me} - \text{Zn}, \text{Al}, \text{Cr}$.

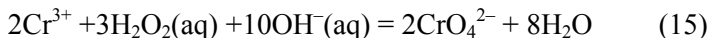
При недостатке щёлочи при $\text{pH} = 5-11$ образуются осадки гидроксидов этих металлов:



которые растворяют при добавлении щелочи:



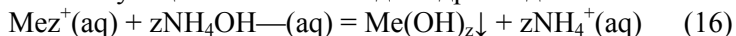
Хром (III) обычно в ходе анализа окисляют пероксидом водорода в щелочной среде до хромата, в котором хром шестивалентен:



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 аммиакатов, например:



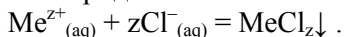
Схема разделения анализируемого раствора на выделенные группы катионов в соответствии с их составом и групповыми реакциями приведена на рис. 1. Чтение и понимание такого рода схем является особенно полезным для студентов металлургических, обогащательных и экологических специальностей, технологическую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

Групповые реакции катионов по кислотно-основному методу

Систематический анализ применяют, если анализируемый раствор является сложным по качественному составу и подробный 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.

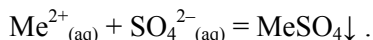
I группа содержит K^+ , Na^+ и NH_4^+ , не имеющие группового реагента. Эти катионы не мешают определению остальных элементов, они присутствуют в растворах всех остальных аналитических групп, а их определение осуществляют дробным методом

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



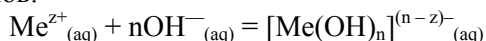
По этому принципу группа называется хлоридной.

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

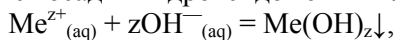


По этому признаку группа называется сульфатной. Сульфат кальция более растворим, чем сульфат бария и для уменьшения его растворимости добавляют при нагревании этиловый спирт или ацетон.

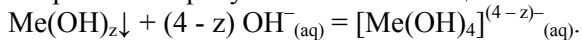
IV группа содержит Al^{3+} , Zn^{2+} и Cr^{3+} . Групповым реагентом является гидроксид натрия, при взаимодействии с которым проявляются кислотные свойства соответствующих амфотерных гидроксидов, поэтому группа называется амфотерной. При действии избытка щёлочи на ионы Zn^{2+} , Al^{3+} , Cr^{3+} образуются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



Ход анализа. В три пробирки отобрать соль алюминия, соль цинка и соль хрома соответственно. В каждую пробирку осторожно прибавлять разбавленную щелочь до образования осадка гидроксида металла. Полученные осадки растворить при добавлении нескольких капель крепкого раствора щёлочи.

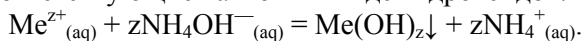
Хром (III) обычно в ходе анализа окисляют пероксидом водорода в щелочной среде до хромата, в котором хром шестивалентен:



Действием гидроксида натрия достигается разделение катионов IV и V групп. Элементы IV группы в щелочной среде остаются в раство-

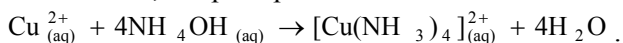
ре в виде гидроксокомплексов, а катионы V группы выпадают в осадок с образованием соответствующих гидроксидов.

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:



Ход анализа. В три пробирки налить по 2-3 капли соли железа (III) марганца (II) и магния соответственно. К каждой пробирке добавить несколько капель гидроксида аммония. Наблюдать образование осадков гидроксидов металлов. 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:



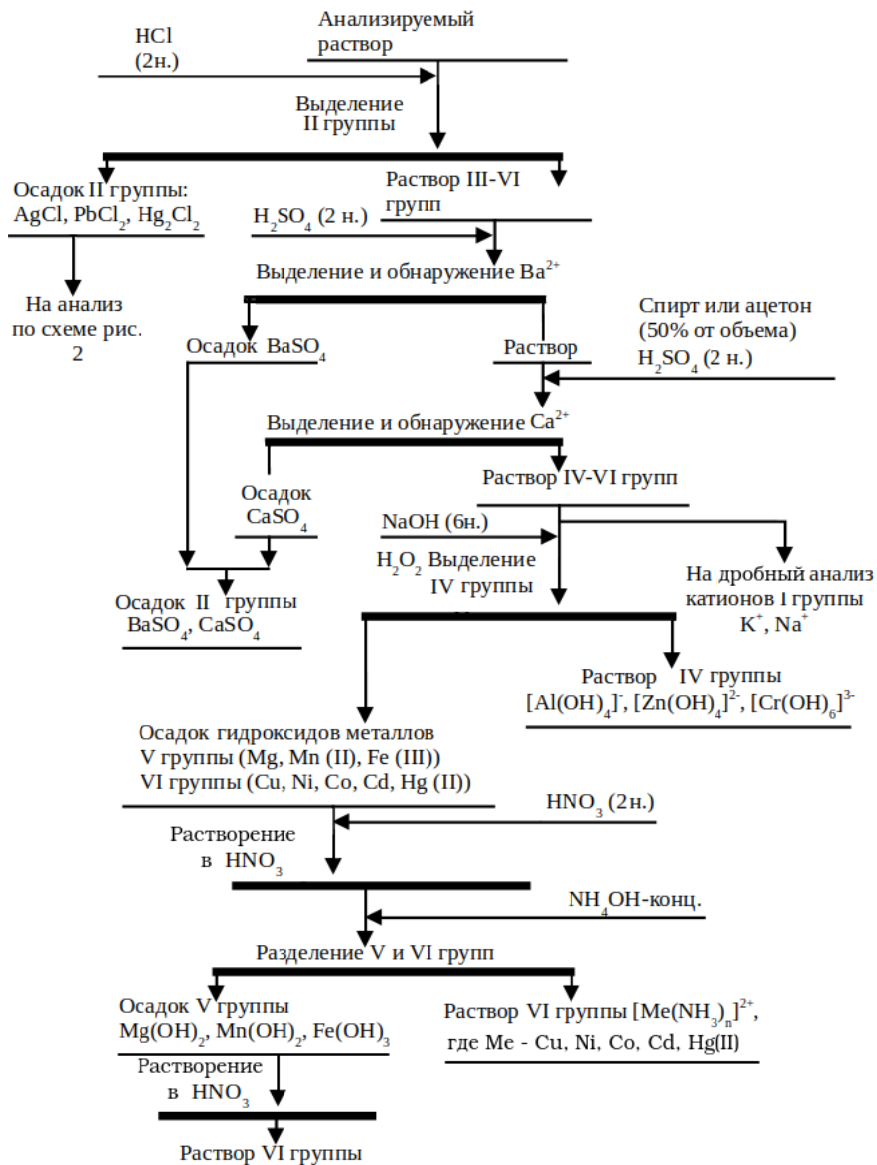


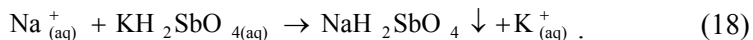
Рис. 1 Схема разделения катионов на аналитические группы

2.1 Качественные аналитические реакции катионов

Первая аналитическая группа катионов

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

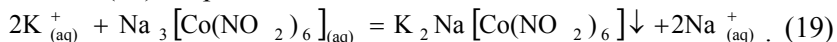
Определяется по обменной реакции с дигидроантимонатом калия, образующим с водным раствором соли натрия в нейтральной среде ($\text{pH} \sim 7$) белый кристаллический осадок дигидроантимоната натрия:



Примечание: при $\text{pH} < 7$ выпадает белый аморфный осадок сурьмяной кислоты H_3SbO_4 !

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

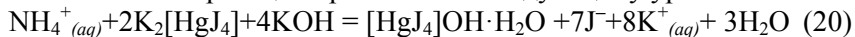
Определяется по реакции с гексанитрокобальтатом (III) натрия, образующим с водным раствором соли калия в слабокислой среде ($\text{pH} = 4-6$) желтый осадок двойной комплексной соли – гексанитрокобальтата (III) натрия-калия:



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

Реактив Несслера, который является щелочным раствором комплексной соли « – тетраиодомеркурата (II) калия, образует с растворами аммонийных солей бурый осадок иодида основания Миллона, имеющего химическую формулу «. 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 «, 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.

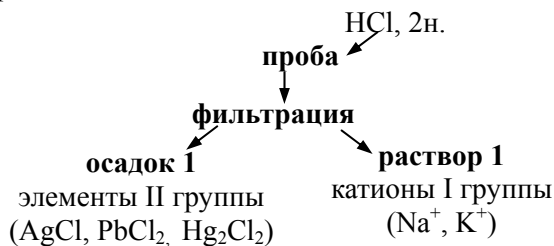


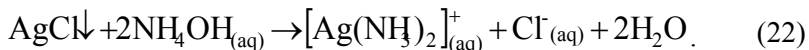
Рис. 2. Схема разделения катионов I и II аналитических групп.

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

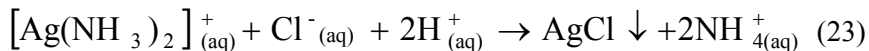
Определяется по обменной реакции с хлоридом натрия (или соляной кислотой) с образованием белого осадка хлорида серебра:



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:



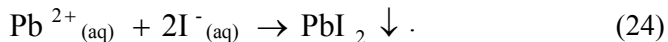
Определение серебра проводят из его аммиачного раствора разложением соответствующего аммиаката азотной кислотой по реакции:



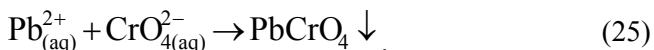
Ход анализа. К 5-6 каплям нитрата серебра прибавить равный объем хлорида калия, тщательно перемешать и отфильтровать через бумажный фильтр. Осадок на фильтре промыть раствором гидроксида аммония (2 н.). К полученному раствору добавить азотную кислоту до образования белого осадка хлорида серебра.

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^{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.

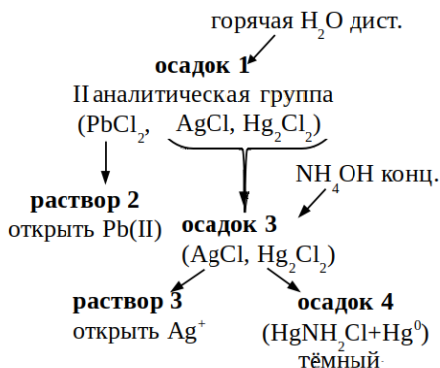
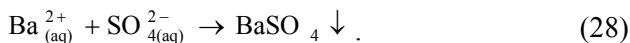


Рис. 3 Схема разделения катионов II аналитической группы.

Третья аналитическая группа катионов

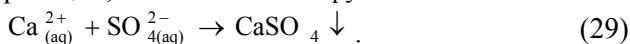
2.3.1. **Катион Ва²⁺** – в водных растворах бесцветен.

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⁺:

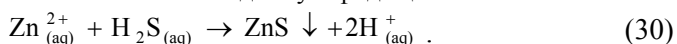


Однако сульфат кальция более растворим, чем сульфат бария. Для понижения растворимости сульфата кальция добавляют этиловый спирт или ацетон (50 % от объема раствора), что способствует выпадению осадка. Для понижения растворимости СаSO₄ раствор также можно нагреть и добавить избыток серной кислоты.

Четвёртая аналитическая группа катионов

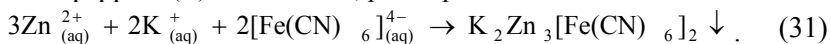
2.4.1. **Катион Zn²⁺** – в водных растворах бесцветен.

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



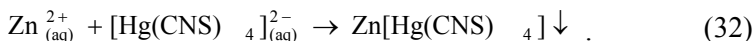
Ход анализа. К нескольким каплям соли цинка добавляют сероводородную воду или раствор сульфида натрия до выпадения белого осадка сульфида цинка.

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:

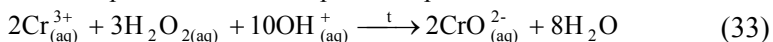


Примечание. Данную реакцию ведут в слабокислой среде, т.к. осадок $\text{Zn}[\text{Hg}(\text{CNS})_4]$ в сильных кислотах растворим, а под действием щелочей применяемый реагент $(\text{NH}_4)_2[\text{Hg}(\text{CNS})_4]$ разлагается с образованием желтого осадка HgO .

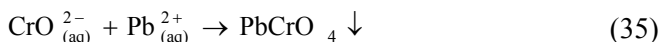
2.4.2. Катион Cr^{3+} . Растворы солей хрома (III) окрашены в зелёный цвет. Растворы солей хрома (VI) в щелочных средах представлены хроматами, окрашенными в жёлтый цвет, а в более кислых средах – дихроматами, которые имеют оранжевую окраску.

$\text{Cr}^{3+}_{(\text{aq})}$ – 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:

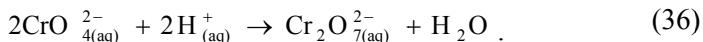


с последующей его идентификацией по реакции с хлоридом бария (или нитратом свинца (II)), приводящей к образованию желтого осадка хромата бария (свинца):



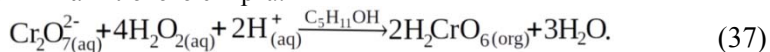
При наличии в растворе сульфат-ионов, проверка раствора на наличие в нем ионов хрома может быть осуществлена следующими двумя способами (Б и В):

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: $\text{Cr}_3\text{O}_{10}^{2-}_{(\text{aq})}$, * и т.д.

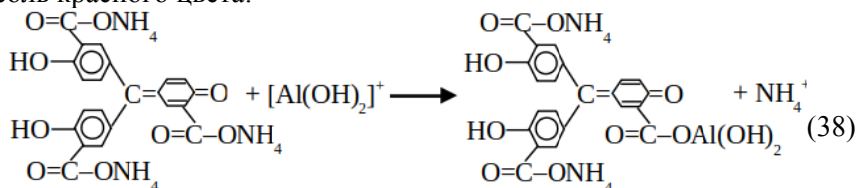
В. После образования дихромата по реакциям (33) и (36) в кислой среде его переводят в надхромовую кислоту перекисью водорода в присутствии амилового спирта:



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 $pH \approx 5$ в среде ацетатного буферного раствора ($CH_3COOH + CH_3COONa - 1:2$), т.к. в ходе реакции алюминий замещает однозарядный катион аммония в виде гидроксокомплекса $[Al(OH)_2]^+$, существующем при $pH = 5$. При проведении реакции следует учитывать, что алюминон сам окрашен в красный цвет, и его расход на реакцию должен быть очень небольшим.

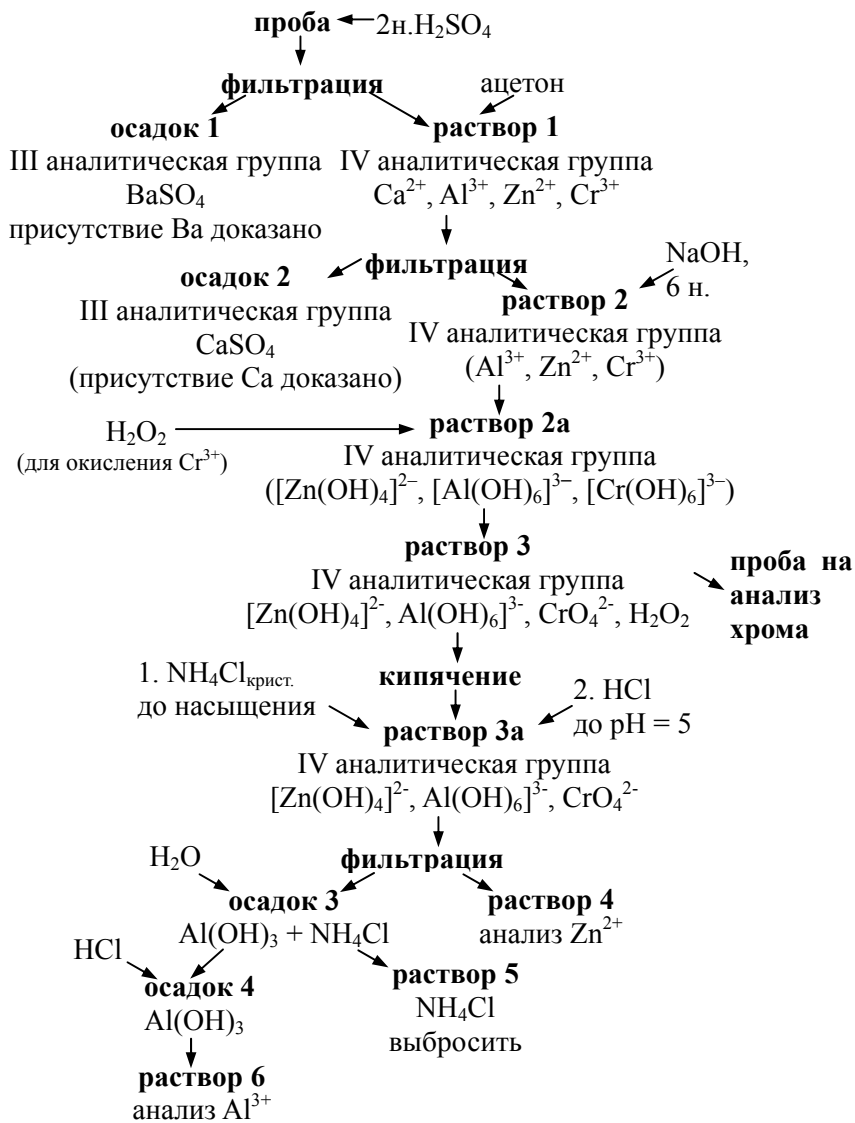
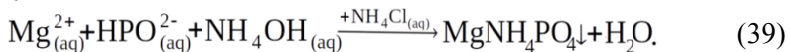


Рис. 4. Общая схема разделения и анализа элементов III и IV аналитических групп

Пятая аналитическая группа катионов

2.5.1. **Катион Mg²⁺** – в водных растворах бесцветен.

Определяется по реакции с гидроортофосфатом натрия при pH≈9 в присутствии ионов аммония. Реакция идет с образованием белого кристаллического осадка двойной соли ортофосфата аммония-магния:



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

2.5.2. **Катион Mn²⁺** – в относительно концентрированных растворах соли имеют бледно-розовый цвет, в разбавленных растворах – бесцветны.

Определяется окислением до Mn (VII) висмутатом натрия в азотнокислой среде с образованием розового раствора марганцевой кислоты:

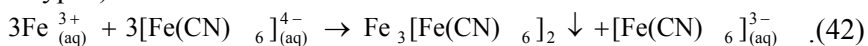


2.5.3. **Катион Fe³⁺** – растворы, содержащие данный катион, имеют жёлтую окраску.

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»):

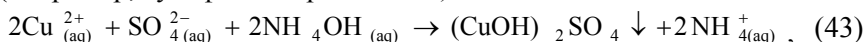


Ход анализа. К нескольким каплям раствора соли железа (III) добавить по каплям раствор гексацианоферрата (II) калия до образования тёмно-синего осадка.

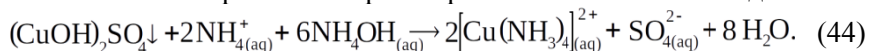
Шестая аналитическая группа катионов

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

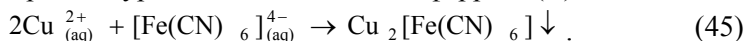
А. Определяется по реакции комплексобразования в избытке гидроксида аммония с образованием ярко-синего раствора, содержащего комплексный катион тетраамминмеди (II). Реакция протекает в две стадии. Вначале выпадет голубоватый осадок основной соли меди (например, сульфата гидроксомеди)



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



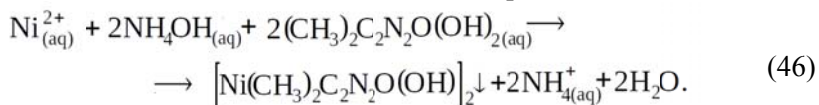
Б. Более чувствительным, чем реакция с аммиаком, является обнаружение Cu^{2+} в реакции с гексацианоферратом (II) калия. При $\text{pH} \approx 7$ выпадает красно-бурый осадок гексацианоферрата (II) меди:



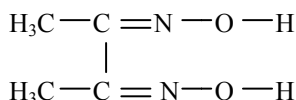
Образовавшийся осадок нерастворим в разбавленных кислотах, но растворяется в аммиаке и разлагается при действии щелочей.

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

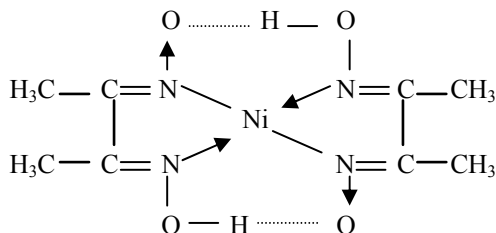


Диметилглиоксим (реактив Чугаева) является двухдентатным лигандом со структурной формулой:

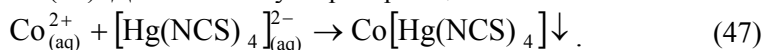


имеющим два донорных атома азота. Реактив очень чувствителен к иону , с которым он образует прочное внутрикомплексное соедине-

ние (хелат), содержащее пятичленные циклы во внутренней сфере комплекса:



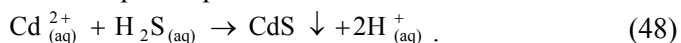
2.6.3. **Катион Co^{2+}** – растворы солей имеют розовый цвет. Определяется по реакции с тетрароданомеркуратом аммония при $\text{pH}=5$ с образованием синего кристаллического осадка тетрароданомеркурата кобальта (III). Добавление ускоряет реакцию:



Выпадение осадка может происходить через некоторое время после смешивания реактивов.

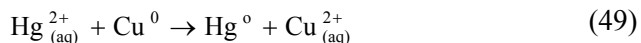
2.6.4. **Катион Cd^{2+}** в водных растворах бесцветен.

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 желтого 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.

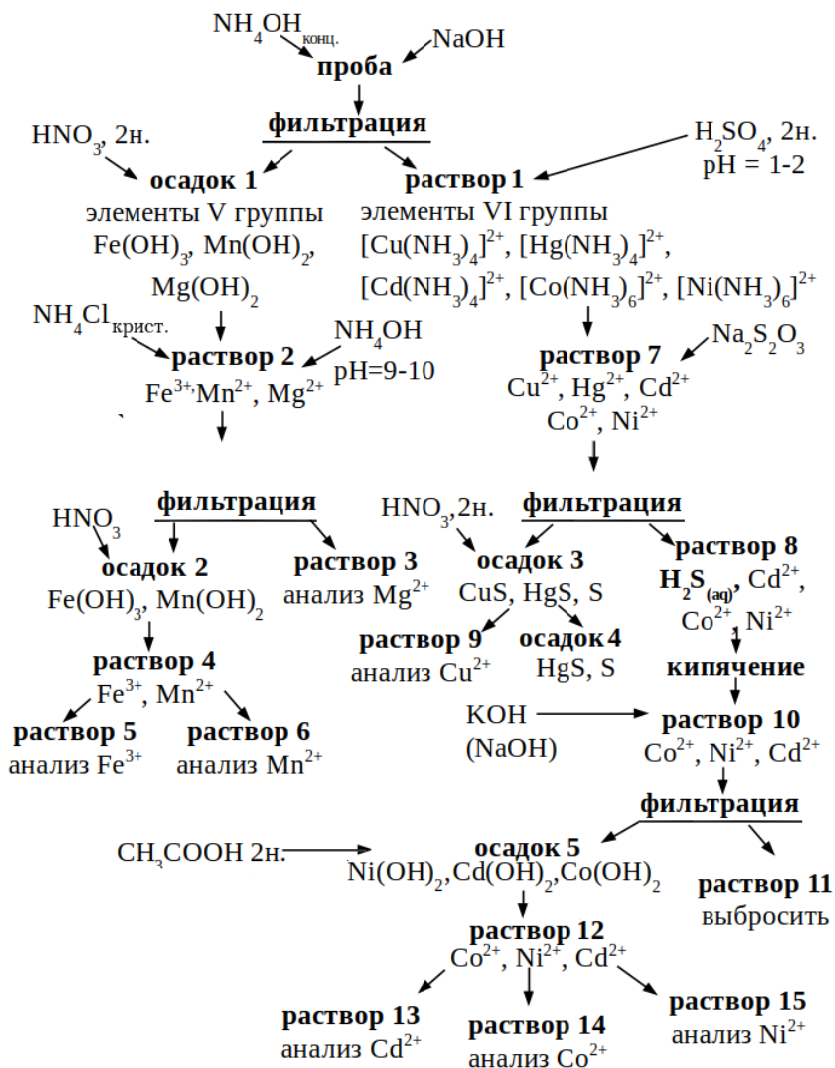


Рис 5. Схема анализа катионов 5 и 6 аналитических групп

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.

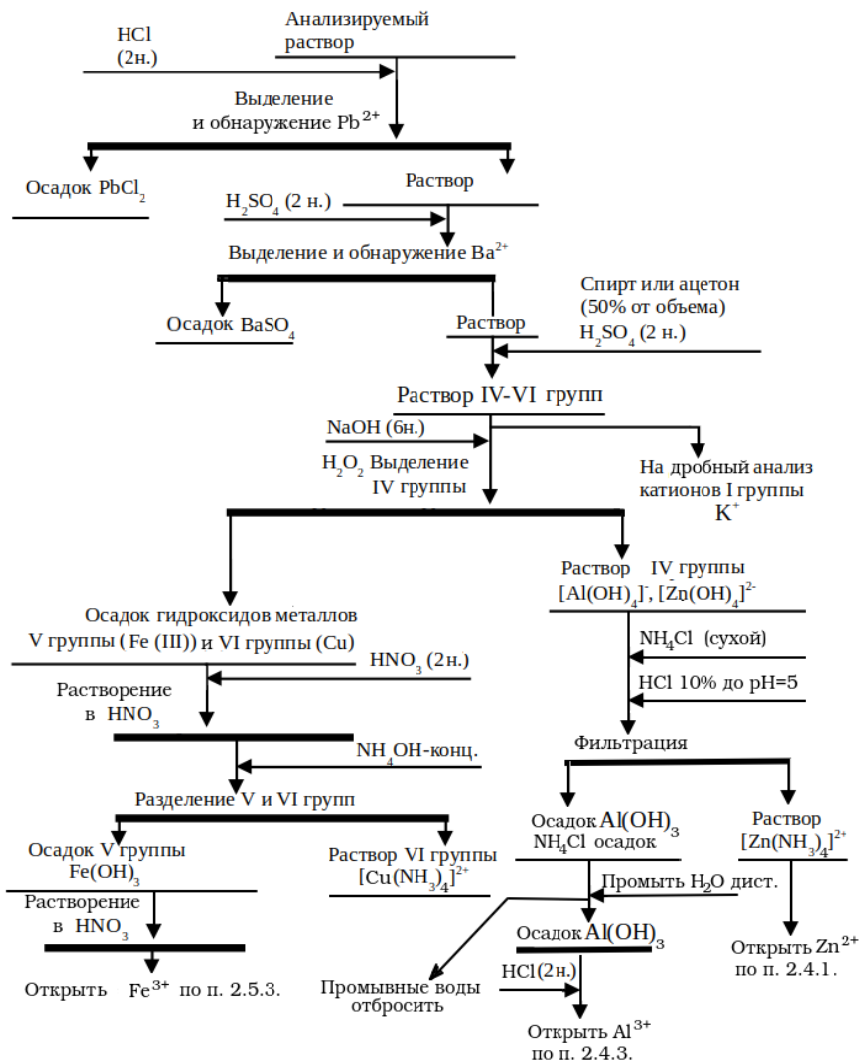


Рис. 6. Схема качественного анализа рассматриваемой смеси катионов

3.2. Задачи для решения

1. Навеску бурого железняка растворили в азотной кислоте. Составить схему качественного анализа пробы раствора, если в исходном минерале кроме Fe_2O_3 могут содержаться соединения марганца, а также, примеси сопутствующих минералов: Al_2O_3 , гипса и барита.

2. После перевозки железного концентрата, трюмы судна промыли морской водой. Составить схему качественного анализа катионов пробы раствора промывных вод, если исходная морская вода содержит катионы натрия, магния, калия и кальция, а в трюмах для защиты корпуса судна от коррозии находятся цинковые протекторы.

3. Составить схему качественного анализа катионов пробы раствора промывных вод из трюмов нефтерудовоза, перевозившего концентрат хромитовых руд. Хромитовые руды состоят из хромшпинелидов (хромитов) и, помимо Cr_2O_3 , содержат серпентин, оливин (силикаты в составе которых – магний и железо в разной валентности), пироксен (помимо магния и железа, содержит кальций и марганец), а также, оксиды Ti, Mn, V, Ni и Co.

4. Составить схему качественного анализа катионов пробы сточных вод гальванического производства, включающих операции травления стали, кадмирования, цинкования, хромирования, никелирования, а также, анодирования алюминия. Сточные воды в отстойнике были предварительно нейтрализованы технической содой. Отработанные растворы после операций хромирования содержат хромат-ионы, после операции травления стали – ион Fe^{3+} , при анодировании алюминия происходит его частичное растворение.

5. Пробу сточной воды распределили в три пробирки. Раствор в первой пробирке нейтрализовали до $\text{pH} > 7$ и добавили раствор дигидроантимоната калия. Получили белый кристаллический осадок. Во вторую пробирку добавили $\text{K}_2[\text{HgJ}_4]$ –

выпал красно-коричневый осадок. К третьей пробе сточной воды добавили 2 н. раствор соляной кислоты, выпавший белый осадок отфильтровали. После фильтрации осадок на фильтре промыли горячей водой. К полученному фильтрату добавили раствор иодида калия, при этом выпал жёлтый игольчатый осадок. К промытому горячей водой осадку на фильтре добавили концентрированный раствор гидроксида аммония, при этом осадок полностью растворился. В раствор добавили азотную кислоту, при этом выпал белый осадок. При добавлении водного раствора аммиака осадок растворился. Составить схему анализа.

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.

4.1.1. 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 aliquотной части раствора в виде труднорастворимого соединения. Требования, предъявляемые к осаждаемой форме:

- низкая растворимость;
- возможность перевода в весовую форму (соединение определенного состава) путем прокаливания 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;
- желательно 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 путем 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 прокаливании осадок переходит в весовую форму. Требования, предъявляемые к весовой форме:

- строго определенный 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.

4.2.1. 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} - объём аликвоты, C_T - нормальная концентрация раствора титранта, V_{eq} - измеренный эквивалентный объём. 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. Исследуемое вещество содержит 15% гигроскопической воды. При анализе содержание азота было найдено равным 4,25%. Каково процентное содержание азота в абсолютно сухом веществе?
Ответ 5%

2. При анализе карбоната кальция А) из навески 0,3768 г было получено 0,5493 граммов 1-водного оксалата кальция $\text{CaC}_2\text{O}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ и Б) из навески 0,9160 г получили 0,4013г CO_2 . Определить процент примесей. *Ответ 0,25%*

3. 15 г алюминиево-магниевого сплава перевели в раствор, объём которого довели до 100 мл, затем отобрали аликвоту 20 мл и

добавили к ней NH_4Cl и избыток и 0,5 М раствора Na_2HPO_4 . Масса сухого осадка MgNH_4PO_4 составила 15,2556 граммов. Рассчитать содержание магния в сплаве. *Ответ* : 90%.

4. Навеску марганцевой бронзы, массой 10 г в составе которой находится также никель, растворили, объём раствора довели до 200 мл. К 50 мл полученного раствора добавили диметилглиоксим в присутствии винной кислоты. Масса выпавшего осадка диметилглиоксимата никеля после лиофильной сушки составила 0,4893г. К другим 50 мл пробы добавили избыток персульфата аммония и раствор AgNO_3 , после кипячения появилась малиновая окраска. Полученный раствор, содержащий перманганат-ион, затем поместили в мерную колбу на 100 мл и довели до метки водой. На титрование аликвоты раствора объёмом 20 мл ушло 4,43 мл 0,01 М раствора тиосульфата натрия. Вычислить содержание марганца и никеля в сплаве. *Ответ*: 13% Mn и 4% Ni.

5. Какова чистота $\text{MgSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ если из навески указанного реактива массой 0,4285 г, было получено 0,1920 г $\text{Mg}_2\text{P}_2\text{O}_7$? *Ответ*: 99,22%

6. АЛКАЛИМЕТРИЯ И АЦИДОМЕТРИЯ (КИСЛОТНО-ОСНОВНОЕ ТИТРОВАНИЕ)

6.1. Основные понятия

Аналитическая реакция – нейтрализация кислоты щелочью 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, метилоранж – ароматическая

сульфо кислота с функциональной группой SO_3H . Процесс их диссоциации в общем виде можно представить уравнением:



Константа диссоциации индикатора равна:

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

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

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

Так как индикатор должен изменять окраску в эквивалентной точке, для правильного его выбора необходимо знать зависимость pH от объема 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 таблице приведены рассчитанные значения pH в ходе титрования. Зависимость pH от объема добавленного титранта представлена на рис. 7.

Данные для построения кривой титрования Таблица 1.

$V_{щ}$, мл	$V_{общ}$, мл	Число эквивалентов ионов H^+ или OH^- ($n_э$)	$[H^+] = n_э/V_{общ}$, моль/л	$pH = -$ $lg[H^+]$
0	10	$n_{H^+} = C_K/V_K = 0,1/0,01 = 10^{-3}$	$10^{-3}/0,01 = 0,1$	1
9	19	$10^{-3} \cdot C_{щ} \cdot V_{щ} = 10^{-3} \cdot 0,1/0,009 = 10^{-4}$	$10^{-4}/0,019 =$ $5,26 \cdot 10^{-3}$	2,28
9,9	19,9	$n_{H^+} = 10^3/0,0099 = 10^{-5}$	$5,025 \cdot 10^{-4}$	3,30
9,99	19,99	$n_{H^+} = 10^{-6}$	$5,05 \cdot 10^{-5}$	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

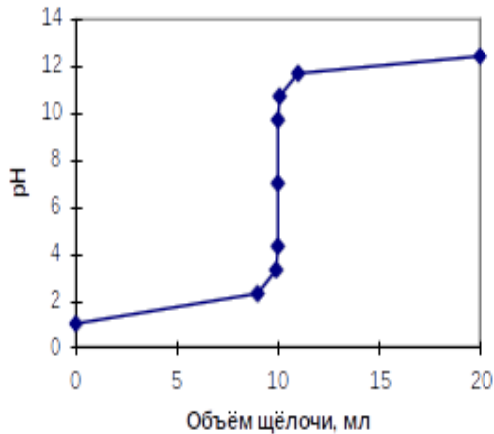


Рис. 7. Кривая титрования сильной кислоты щёлочью

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

Кривая титрования щёлочи кислотой приведена на рис.8

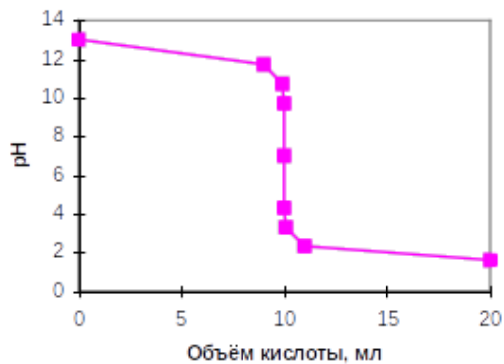


Рис. 8. Кривая титрования щёлочи сильной кислотой

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.

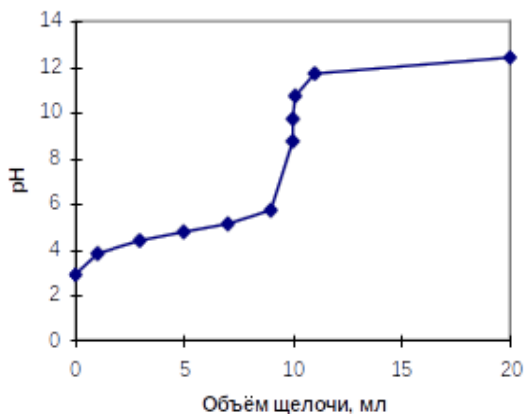


Рис.9. Кривая титрования слабой кислоты щёлочью

Данные для построения кривой титрования. Таблица 2.

$V_{\text{щ}}$, мл	тип раствора	Формулы для расчёта	pH
0	Слабая кислота	$\text{pH} = \frac{1}{2} (\text{pK}_d + \lg C) = \frac{1}{2} (4,756 + \lg 0,1)$	2,88
1	Область буферных растворов типа 1: Слабая кислота плюс её соль (продукт нейтрализации кислоты) $\text{CH}_3\text{COOH} + \text{CH}_3\text{COONa}$ гидролизующаяся соль CH_3COONa	$\text{pH} = \text{pK}_d + \lg(C_C/C_R) = 4,756 + \lg(10^{-4}/9 \cdot 10^{-4})$	3,80
3		$\text{pH} = 4,756 + \lg(3/7)$	4,39
5		$\text{pH} = \text{pK}_d$	4,756
7		$\text{pH} = 4,756 + \lg(7/3)$	5,12
9		$\text{pH} = 4,756 + \lg 9$	5,71
10		$[\text{OH}^-] = (\text{K}_h \cdot C)^{1/2} = (5,7 \cdot 10^{-10} \cdot 0,05)^{1/2} = 5,34 \cdot 10^{-6}$; $\text{pOH} = -\lg 5,34 \cdot 10^{-6} = 5,27$;	8,73
10,01		избыток щёлочи	$\text{pOH} = -\lg C_{\text{щ}}$; $\text{pH} = 14 - \text{pOH}$; Расчёт избыточной $C_{\text{щ}}$ в табл. 1.
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 1-2-х единиц при добавлении одной капли титранта. Для титрования следует выбирать индикатор, изменяющий 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.

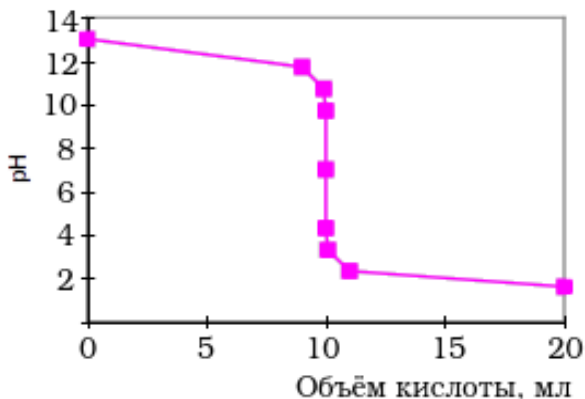


Рис.10. Кривая титрования щёлочи сильной кислотой

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.

Расчёт кривой титрования соды кислотой. Таблица 3.

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

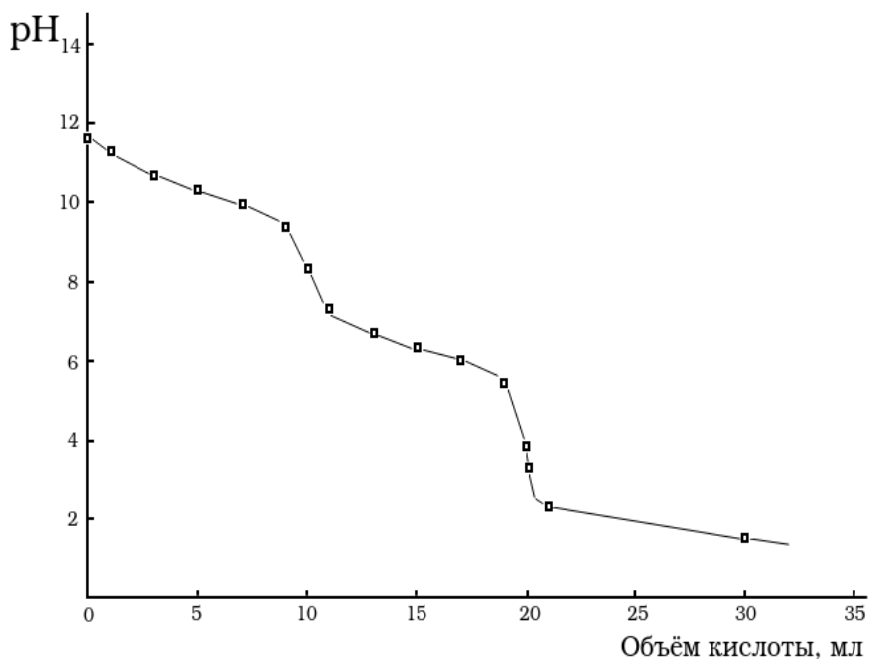


Рис. 11. Кривая титрования соды кислотой

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.

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 рас-

смотрим 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 H^+ получим из условия баланса зарядов, пренебрегая вкладом в него ионов гидроксила, который мал в кислой среде:

$$\text{Баланс зарядов: } [H^+] + [Na^+] = [Cl^-] + [CH_3COO^-];$$

В этом уравнении произведём следующие подстановки:

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

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

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

После подстановок получаем уравнение 2^й степени для вычисления $[H^+]$:

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

Решение находим по формуле:

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

Расчёт кривой титрования смеси соляной и уксусной кислот щёлочью. Таблица 4.

V _щ , мл	Тип раствора	Формулы для расчета	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	$[OH^-] = (K_h \cdot C)^{\frac{1}{2}} = (5,7 \cdot 10^{-10} \cdot 0,05)^{\frac{1}{2}} = 5,34 \cdot 10^{-6};$ $pOH = -lg5,34 \cdot 10^{-6} = 5,27;$	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

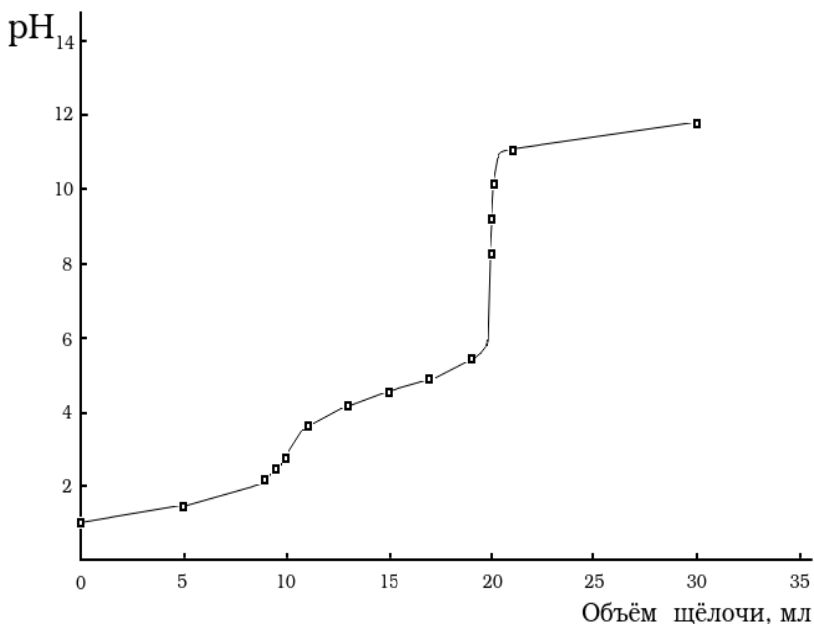


Рис. 12. Кривая титрования смеси слабой и сильной кислот щёлочью

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 желтому окрашиванию динитрофенола. Если вторая кислота слабее уксусной, например, фенол с $K_d=10^{-10}$, то первая точка эквивалентности будет выражена резче, но слабее проявится вторая эквивалентная точка.

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.

Расчёт кривой титрования фосфорной кислоты щёлочью. Таблица 5.

V _щ , мл	Тип раствора	Формулы для расчета	pH
0	Слабая кислота	$pH = \frac{1}{2}(pK_{d,1} \cdot lgC) = \frac{1}{2}(2,148 \cdot lg0,1)$	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 ₃ PO ₄ +	$pH = 2,148 + lg(7/3)$	2,52
9	NaH ₂ PO ₄	$pH = 2,148 + lg9$	3,10
10	кислая соль слабой кислоты NaH ₂ PO ₄	$pH = \frac{1}{2}(pK_{d,1} + pK_{d,2}) = \frac{1}{2}(2,148 + 7,198)$	4,67
11	Буфер NaH ₂ PO ₄ (слабая кислота) +	$pH = pK_{d,2} + lg[HPO_4^{2-}] / [H_2PO_4^-] = 7,198 + lg(1/9)$	6,24
13	+ Na ₂ HPO 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 ₂ HPO ₄	$pH = \frac{1}{2}(pK_{d,2} + pK_{d,3}) = \frac{1}{2}(7,198 + 11,90)$	9,55
21	Буфер Na ₂ HPO ₄ (слабая кислота) +	$pH = pK_{d,3} + lg[PO_4^{3-}] / [HPO_4^{2-}] = 11,90 + lg(1/9)$	10,95
23	Na ₃ PO ₄ (её соль)	$pH = 11,90 + lg(3/7)$	11,53
25		$pH = pK_{d,3}$	11,90
30	Гидролизующаяся соль Na ₃ PO 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.

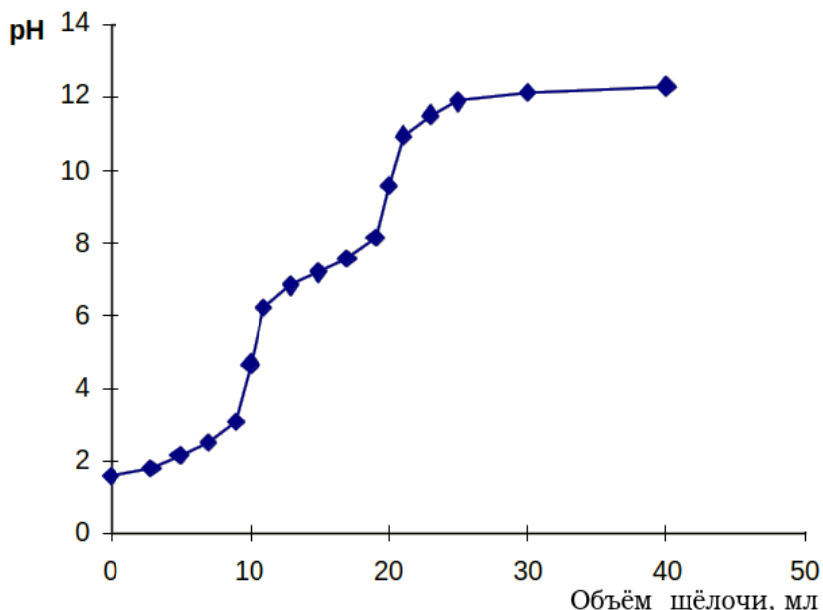


Рис.13. Кривая титрования фосфорной кислоты щёлочью

7. РЕДОКСИМЕТРИЯ (ОКИСЛИТЕЛЬНО-ВОССТАНОВИТЕЛЬНОЕ ТИТРОВАНИЕ)

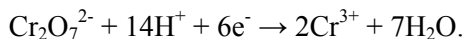
Аналитическая реакция – окислительно-восстановительная. В зависимости от титранта можно выделить следующие основные виды редоксиметрии:

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

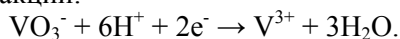


в ходе которой малиновый раствор перманганата обесцвечивается. От первой избыточной капли титранта появляется розовая окраска, по которой отмечают точку эквивалентности.

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



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



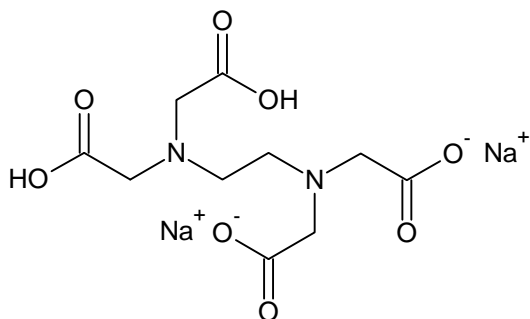
4. Йодометрия – титрование раствором йода. Часто применяют метод обратного титрования – к аликвоте пробы добавляют избыток титрованного раствора йода, а затем оттитровывают избыточный йод раствором тиосульфата натрия.

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

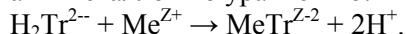
Расчёт результатов ведут по формуле (2.2), но нормальные концентрации титранта и определяемого элемента выражают в электрохимических эквивалентах на литр. Электрохимический эквивалент равен молярной массе соединения, делённой на число электронов в полуреакции его восстановления или окисления. Например,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

8. КОМПЛЕКСОМЕТРИЯ

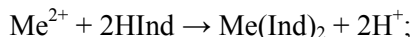
Аналитическая реакция – связывание определяемого элемента в растворимый комплекс. В качестве титрантов используют органические комплексоны с несколькими функциональными группами в молекуле, которые образуют с катионами металлов пяти- или шестичленные гетероциклы, называемые хелатами. Наиболее распространенный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



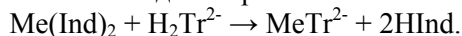
Образующийся в результате диссоциации в растворе анион дигидроэтилендиаминотетраацетата обозначим условно H_2Tr^{2-} . Он реагирует с катионами металлов по уравнению:



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 металлов 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.

РЕКОМЕНДУЕМЫЙ БИБЛИОГРАФИЧЕСКИЙ СПИСОК

1. Васильев В.П. Аналитическая химия: учебник: в 2 кн. Кн.1. Титриметрические и гравиметрический 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	4
2. Схема качественного анализа катионов	8
3. Задачи на составление схем анализа катионов	28
4. Количественный анализ. Гравиметрия и волюмометрия	31
5. Задачи на расчёт результатов весового анализа	34
6. Алкалиметрия и ацидометрия (кислотно-основное титрование)	35
7. Редоксиметрия (окислительно-восстановительное титрование)	47
8. Комплексонометрия	48
9. Рекомендуемый библиографический список	50

ХИМИЯ. ЧАСТЬ 2

АНАЛИТИЧЕСКАЯ ХИМИЯ

*Методические указания к практическим занятиям
для студентов бакалавриата направления 22.03.02*

Сост.: *П.В. Згонник, В.А. Черняев*

Печатается с оригинал-макета, подготовленного кафедрой
общей химии

Ответственный за выпуск *П.В. Згонник*

Лицензия ИД № 06517 от 09.01.2002

Подписано к печати 28.05.2019. Формат 60×84/16.
Усл. печ. л. 3,0. Усл.кр.-отт. 3,0. Уч.-изд.л. 2,6. Тираж 50 экз. Заказ 495. С 181.

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