

**МИНИСТЕРСТВО ЗДРАВООХРАНЕНИЯ РЕСПУБЛИКИ БЕЛАРУСЬ**  
**УЧРЕЖДЕНИЕ ОБРАЗОВАНИЯ**  
**«ГОМЕЛЬСКИЙ ГОСУДАРСТВЕННЫЙ МЕДИЦИНСКИЙ УНИВЕРСИТЕТ»**

**Кафедра общей и биоорганической химии**

# **РУКОВОДСТВО К ЛАБОРАТОРНЫМ ЗАНЯТИЯМ ПО АНАЛИТИЧЕСКОЙ ХИМИИ**

**Рекомендовано учебно-методическим объединением  
по медицинскому образованию в качестве  
учебно-методического пособия для студентов, обучающихся  
по специальности 1-79 01 04 «Медико-диагностическое дело»**

**Гомель  
ГомГМУ  
2013**

УДК 543(072)(076.5)

ББК 24.4я73

Р 85

**Авторы:**

*М. В. Одинцова, А. В. Лысенкова, В. А. Филиппова, Е. А. Перминова,  
Л. В. Чернышева, Л. В. Прищепова, И. В. Прищепова, А. К. Довнар*

**Рецензенты:**

кандидат химических наук, доцент,  
заведующий кафедрой химии Гомельского государственного  
университета им. Ф. Скорины ***Н. И. Дроздова;***

кандидат биологических наук, доцент,  
заведующий кафедрой медицинской и биологической физики  
Гомельского государственного медицинского университета

***В. А. Игнатенко***

**Руководство к лабораторным занятиям по аналитической химии:**

Р 85 учеб.-метод. пособие / М. В. Одинцова [и др.]; под общ. ред. А. В. Лысенковой — Гомель: ГомГМУ, 2013. — 172 с.

ISBN 978-985-506-575-4

В данном руководстве описаны лабораторные работы, помогающие освоению теоретических основ аналитической химии и экспериментальных методов, непосредственно применяемых в медицине. Руководство содержит также типовые задачи и необходимый справочный материал.

Предназначено для студентов медицинских вузов, обучающихся по специальности 1-79 01 04 «Медико-диагностическое дело».

Утверждено и рекомендовано к изданию Центральным учебным научно-методическим советом учреждения образования «Гомельский государственный медицинский университет» 30 октября 2012 г., протокол № 7.

**УДК 543(072)(076.5)**

**ББК 24.4я73**

**ISBN 978-985-506-575-4**

© Учреждение образования  
«Гомельский государственный  
медицинский университет», 2013

## ПРЕДИСЛОВИЕ

Аналитическая химия лежит в основе изучения медико-биологических и медицинских проблем. Аналитическая химия имеет огромное научное и практическое значение в подготовке врача-лаборанта, профессиональная деятельность которого связана с диагностикой и проведением медико-биологических исследований. Химические и физико-химические методы качественного и количественного анализа лежат в основе контроля качества разнообразных лекарственных препаратов, создаваемых химиками и фармакологами, широко применяемых в медицинской практике.

В данном руководстве описаны лабораторные работы, помогающие освоению теоретических основ аналитической химии и экспериментальных методов, непосредственно применяемых в медицине.

Лабораторные работы построены так, чтобы обеспечить их осмысленное поэтапное выполнение. Эксперимент предполагает выработать у студентов определенные навыки научной организации исследований. В каждой работе приведены вопросы, ответив на которые студент сможет более глубоко разобраться в существе проведенного эксперимента и связанных с ним разделов теории. Руководство содержит также типовые задачи и необходимый справочный материал.

## ВВЕДЕНИЕ

Аналитическая химия — наука, развивающая теоретические основы химического анализа веществ и материалов и разрабатывающая методы идентификации, обнаружения, разделения и определения химических элементов и их соединений, а также методы установления химического строения веществ.

Идентификация компонентов и определение качественного состава вещества или смеси веществ являются предметом качественного анализа. Определение содержания (количества или концентрации) составных частей веществ — задача количественного анализа. Некоторые современные методы (например, эмиссионная спектроскопия) позволяют сразу получить информацию и о качественном составе образца и о количественном содержании отдельных компонентов.

В настоящее время химический анализ служит средством контроля производства и качества продукции в ряде отраслей народного хозяйства — химической, нефтеперерабатывающей, фармацевтической промышленности, в металлургии и горнодобывающей индустрии. Выяснение химического состава почв, удобрений, кормов и сельскохозяйственной продукции важно для нормального функционирования агропромышленного комплекса.

Методы аналитической химии широко применяются в клинических и биохимических лабораториях для определения химического состава отдельных органов и тканей, а также при изучении обмена веществ в организме человека в нормальном и патологическом состоянии. В медицине на основании анализа мочи, желудочного сока, крови получают данные, позволяющие диагностировать заболевания и дающие возможность следить за течением болезни. Химический анализ позволяет решать вопросы пригодности различных препаратов для лечебных целей.

Роль методов химического анализа в диагностике, клинике и профилактике заболеваний непрерывно возрастает. Особенно велико значение химического анализа в санитарном деле. Подавляющее большинство санитарно-гигиенических методов анализа воздуха, питьевой и сточных вод, пищевых продуктов, почвы в своей основе являются физико-химическими. Большое значение методы аналитической химии имеют в деятельности санитарного врача для разработки мероприятий по оздоровлению условий труда в различных отраслях промышленности.

Из всего выше сказанного становится ясным, насколько велика роль аналитической химии как в практической деятельности человека, так и в познании окружающей среды.

# **РАЗДЕЛ I**

## **ВВЕДЕНИЕ В ЛАБОРАТОРНЫЙ ПРАКТИКУМ**

### **ГЛАВА 1**

#### **РЕКОМЕНДАЦИИ ПО РАБОТЕ В ЛАБОРАТОРИИ АНАЛИТИЧЕСКОЙ ХИМИИ**

Практические занятия в лаборатории аналитической химии требуют соблюдения определенных правил и приемов работы, обеспечивающих успешное и безопасное выполнение аналитических операций. Для успешного эксперимента необходимо освоить ряд навыков, которые в дальнейшем будут полезны при работе и в других химических лабораториях. Эти правила и навыки необходимо знать, усвоить и неукоснительно выполнять.

##### **1.1. Содержание рабочего места в лаборатории**

Рабочее место аналитика — лабораторный стол, оборудованный полками и ящиками для хранения реактивов и посуды и оснащенный подводкой электричества, газа, воды и т. п.

Приступая к выполнению работы, студент должен внимательно прочитать ее описание и в соответствии с ним подготовить необходимую посуду и реактивы, расположив их так, чтобы удобно было ими пользоваться. Все лишнее следует убрать на полки или в ящики стола.

Одно из условий получения правильных результатов — чистота рабочего места, так как даже небольшие загрязнения посуды или реактивов могут значительно исказить полученные данные. Случайно разлитое на стол вещество нужно немедленно убрать, а стол хорошо вымыть.

По окончании работы растворы, которые еще понадобятся, следует убрать в ящик, а приборы выключить и зачехлить, после чего сдать рабочее место дежурному по группе или лаборанту. Использованные растворы и реактивы, ставшие ненужными, выливают по указанию лаборанта, освобождают, моют посуду и убирают на место, где она должна храниться.

##### **1.2. Правила ведения лабораторного журнала**

Полная и своевременная запись хода и результатов анализа или другой выполняемой работы имеет большое значение. Форма записи экспериментальных данных должна содержать ряд обязательных сведений и быть стандартной. Ниже даны общие рекомендации по ведению лабораторного журнала:

1. Для журнала рекомендуется использовать общую тетрадь. Первую страницу следует оставить для титульного листа, на остальных обязательно отвести поля, необходимые для внесения изменений и дополнений. Не допускается делать записи на разрозненных листках бумаги.

2. Описание лабораторной работы начинают с новой страницы, указывая в первую очередь дату и тему занятия. Каждый опыт должен иметь название, поясняющее выполняемую операцию. Кратко описывают ход работы.

3. Результаты определений вносят в таблицы, в которых должны быть не только итоговые, но и все исходные и справочные величины. Все записи следует вносить сразу. Нельзя ничего стирать и исправлять в журнале.

Графики должны быть построены на миллиметровой бумаге, с точными обозначениями величин на осях координат и с указанием их единиц измерения; графики снабжают заголовком, проставляют дату эксперимента и вклеивают в журнал.

4. Перед таблицей указывают тип и марку прибора, на котором проводились измерения, условия опыта (например, длину волны или силу тока и т. д.), а в самом отчете приводят принципиальную схему прибора с указанием его основных узлов.

5. В конце каждого этапа экспериментальной работы приводят полученный результат измерений с указанием его погрешности, рассчитанной по правилам статистической обработки данных.

6. Каждую серию измерений сопровождают кратким выводом о том, что достигнуто в ходе эксперимента.

Выполненную лабораторную работу «защищают» у преподавателя. «Защита» заключается в ответе на вопросы, связанные с принципом метода и практическим его осуществлением, сущностью наблюдаемых явлений и причинами отклонений полученных результатов от значений, которые можно было бы вычислить теоретически.

### **1.3. Основные правила техники безопасности при работе в лаборатории**

1. Студент допускается к работе в лаборатории только после инструктажа по технике безопасности, что подтверждается росписью студента и лица, проводившего инструктаж, в специальном журнале.

2. Все студенты, прошедшие инструктаж, должны строго придерживаться правил техники безопасности.

3. Работа студента в лаборатории разрешается в часы, отведенные по расписанию, а также в дополнительное время, согласованное с преподавателем, под наблюдением преподавателя или лаборанта.

4. Приступать к выполнению задания можно только после разрешения преподавателя. Производить работы, не связанные с заданием, запрещается. Не следует отвлекаться от работы посторонними разговорами.

5. Запрещается принимать пищу в лаборатории, пробовать на вкус химические вещества, оставлять какие-либо вещества в посуде без соответствующей надписи.

6. Все растворы, не подлежащие сливу в канализацию (органические растворители, соли ртути и серебра, легковоспламеняющиеся жидкости,

концентрированные кислоты и щелочи и т. д.), следует выливать в особые банки для слива, получив указание лаборанта.

7. Концентрированные кислоты и щелочи, сильнодействующие реактивы (бром и др.) надо хранить в вытяжном шкафу под тягой на подносе и не выносить их оттуда.

8. При работе с едкими веществами (кислоты, щелочи и др.) необходимо соблюдать максимальную осторожность.

9. Выбирая необходимый реактив для опыта, следует внимательно прочесть этикетку и проверить содержимое по качественным признакам (цвет, запах, консистенция и др.). При определении веществ по запаху нужно легким движением ладони над отверстием сосуда направлять пары или газ к носу и вдыхать осторожно.

10. Насыпать или наливать реактивы необходимо над столом (сухие — над листом бумаги). Не ссыпать просыпанный и не сливать пролитый реактив обратно в тару к основному количеству реактива.

11. При попадании едкого вещества на стол или на пол следует это место сразу же засыпать песком, затем песок собрать и вынести из помещения. Облитое кислотой место промыть раствором соды.

12. Реакции, которые могут сопровождаться сильным разогревом (растворение кислот, щелочей), следует проводить только в посуде из химического стекла, а не в толстостенной посуде. При этом реакционный сосуд помещают в кристаллизатор.

13. Наполнять едкими жидкостями пипетку необходимо только с помощью груши или пневмонасоса, а не ртом.

14. Нагревать растворы на плитке следует только в посуде из химического стекла без пробки. При этом посуда должна быть сухой снаружи. Нагревая жидкости, нельзя оставлять их без присмотра. Брать нагретые предметы необходимо с помощью полотенца или специальных напальчников.

15. При нагревании жидкостей над спиртовкой держите сосуд (колбу, пробирку и др.) отверстием от себя и не направляйте его на соседей. Не заглядывайте в сосуд сверху (даже в пробирку), так как возможен выброс жидкости.

16. При обнаружении каких-либо неисправностей в состоянии используемых вами приборов, установок, недоброкачества посуды немедленно прекратите работу и поставьте в известность преподавателя.

17. Работать в лаборатории нужно только в халатах. Без спецодежды работать студенту не разрешается. По окончании работы тщательно вымыть с мылом руки.

## ГЛАВА 2

### АППАРАТУРА И ПРИЕМЫ ХИМИЧЕСКОГО АНАЛИЗА

#### 2.1. Весы и техника взвешивания

##### Технические весы

Весы предназначены для измерения массы вещества. В зависимости от требуемой точности в лабораториях пользуются либо техническими или технохимическими, либо аналитическими весами. Технические и технохимические весы позволяют производить взвешивание с погрешностью до  $\pm 0,01$  г с предельной нагрузкой до десятка килограммов (технические весы) и до 1 кг (технохимические). У аналитических весов различной конструкции предельная нагрузка изменяется от 20 до 200 г, и погрешность взвешивания составляет  $\pm 0,0001$  г.

Для точного взвешивания более совершенными являются технохимические весы; они имеют арретирное и балансировочное устройства, повышающие надежность и стабильность показаний весов. К весам прилагается набор гирь, помещенный в футляр, разновес. Масса гирь-разновесок разная — от 10 мг до 500 г; она обозначена цифрами на каждой гирьке.

Лабораторные технохимические весы Т-200 изображены на рисунке 1.

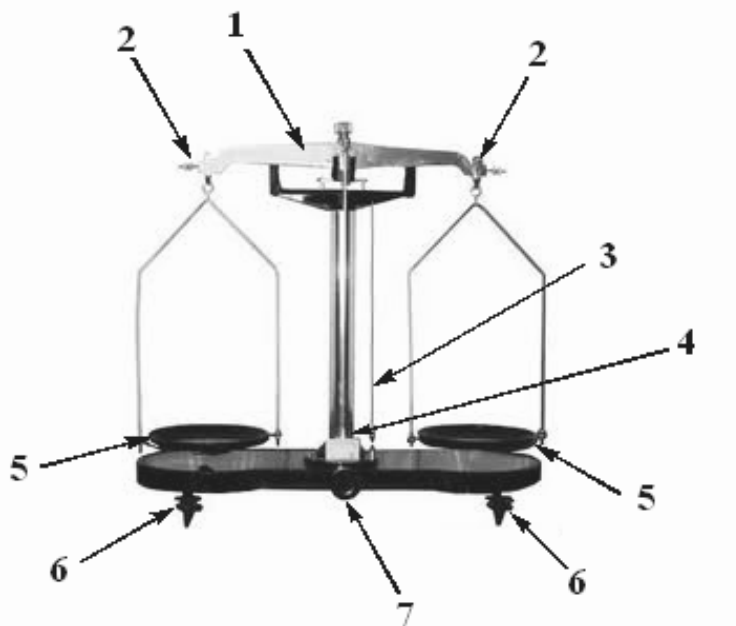


Рисунок 1 — Весы Т-200

Перед началом работы весы устанавливают на ровной поверхности стола по отвесу (3), вращая установочные винты (6), и проверяют правильность работы весов. Для этого поворачивают ручку арретира (7) и наблюдают за колебанием стрелки (4): если она отклоняется вправо и влево на



одинаковое число делений, весы работают правильно. Если отклонение в одну сторону немного больше, чем в другую, подвинчивают балансировочные гайки (2) на концах коромысла (1). Если разница в отклонении вправо и влево значительная, проверяют правильность сборки весов и чистоту их деталей — призм, чашек и так далее.

Взвешиваемый предмет помещают на левую чашку (5) весов, а разновески — на правую. Сначала ставят крупную гирьку, подходящую к массе предмета, затем последовательно заменяют ее или добавляют более мелкие гирьки, добиваясь состояния равновесия: при этом разница в колебаниях стрелки вправо и влево не должна быть более одного деления. Подсчитывают массу всех гирек на чашке, записывают ее и сразу же укладывают гирьки в футляр, еще раз проверяя суммарную массу.

**Технические весы I класса ТИ-1** (рисунок 2), распространенные в лабораториях, имеют похожее устройство.

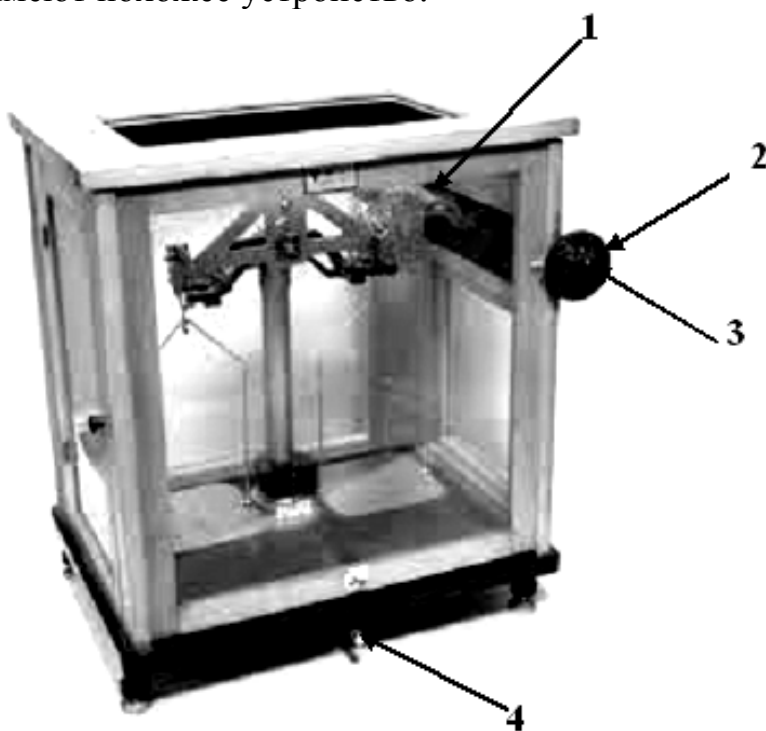


Рисунок 2 — Весы ТИ-1

Они помещены в застекленный футляр с тремя дверцами. Гирьки с массой 1 г и более также находятся в специальном футляре, их помещают на чашку весов вручную. Миллиграммовые гирьки имеют вид проволочных колец (1); они находятся внутри весов и накладываются механически с помощью большого (2) и малого (3) лимбов. На лимбах имеются надписи, показывающие массу гирь. Массу предмета находят как сумму массы гирь, взятых из разновеса, и гирек, наложенных с помощью лимбов.

При взвешивании на технических весах следует строго соблюдать общие правила, гарантирующие правильность взвешивания:

1. Перед началом взвешивания проверяют состояние весов и устанавливают нулевую точку.

2. Взвешиваемый предмет и гирьки помещают на чашки весов, а также снимают их только при закрытом арретире (4); открывать и закрывать арретир нужно медленно и плавно.

3. Предмет и гирьки помещают в центр чашки. Нельзя взвешивать предмет, имеющий температуру, отличную от температуры весовой комнаты. Гирьки берут только пинцетом и ставят не на рабочий стол, а только на весы или в футляр, где они хранятся.

4. Нельзя взвешивать влажные и грязные предметы. Сыпучие вещества нельзя помещать непосредственно на чашку весов или взвешивать на листе бумаги; взвешиваемое вещество должно быть только в бюксе, стаканчике или на часовом стекле. Жидкости, выделяющие пары, а также гигроскопические вещества взвешивают только в закрытом бюксе.

5. Весы и гирьки необходимо содержать в чистоте и подготовленными к работе.

6. Все взвешивания при выполнении конкретной работы следует проводить на одних и тех же весах с использованием одного и того же набора гирь.

**Квадрантные весы** с полным механическим гиреналожением очень удобны для быстрого и точного взвешивания. Внешний вид одной из моделей таких весов — **ВЛКТ-500** — показан на рисунке 3.

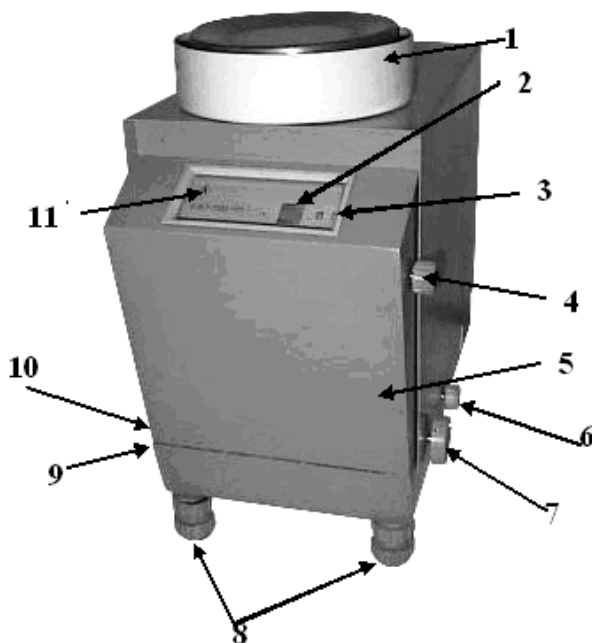


Рисунок 3 — Весы ВЛКТ-500

Они заключены в футляр с застекленным экраном (2) и окнами (3) и (11) на передней панели (5). Тумблер (10) служит для включения подсветки экрана. На шкале, находящейся за экраном (2), имеется отсчетная отметка в виде двух

треугольников. Регулировка нулевой отметки производится ручкой (6). Ручка (7) управляет гиревым механизмом (соответствующие показания — в окне (11)). Рукоятка (4) управляет делительным устройством, которое позволяет снимать отсчет с точностью  $\pm 10$  мг (соответствующие показания в окнах (2) и (3)).

#### *Порядок взвешивания на весах ВЛКТ-500*

1. Проверяют установку весов по уровню (9), находящемуся с левой стороны весов. При необходимости положение весов регулируют установочными винтами ножек (8).

2. С помощью шнура подсоединяют весы к электросети и включают тумблер (10).

3. При ненагруженной чашке весов (1) ручки (7) и (4) осторожным поворотом ставят в такое положение, чтобы в окнах (2), (3) и (11) была цифра 0 (полное отсутствие нагрузки на весы). В этом положении промеряют нулевую отметку: риска нуля по шкале в окне (2) должна находиться точно посередине между двумя треугольниками. В случае необходимости добиваются этого, вращая ручку (6).

4. Помещают взвешиваемый предмет на чашку весов (1). Если при этом в окне (2) появляется изображение шкалы, оперируют только ручкой (4). Если изображения шкалы нет, добиваются его появления плавным, без толчков, вращением рукоятки (7), а затем пользуются ручкой (4). Оперируя таким образом, следует найти положение, при котором отметка против какого-либо числа в окне (2) встала точно посередине между двумя треугольниками нулевой отметки.

5. Записывают отсчет, который складывается из:

- а) показаний в окне (11) (сотни граммов);
- б) показаний в окне (2) (десятки и единицы граммов);
- в) показаний в окне (3) (десятые и сотые доли грамма).

Модернизированные модели весов ВЛК с маркой ВЛКТ имеют механизм компенсации тары, который служит для ускорения процесса взвешивания.

### **Аналитические весы**

**Весы АДВ-200** — аналитические демпферные весы с предельно допустимой нагрузкой 200 г (рисунок 4).

Весы смонтированы на базисной доске (9) и помещены в футляр (10) для защиты от пыли и колебаний воздуха. Базисная доска опирается на два установочных винта (7), с помощью которых она устанавливается в горизонтальное положение, проверяемое по шаровому уровню. Для ускорения взвешивания весы снабжены демпферами (12) и специальным устройством для снятия и наложения мелких гирек без открывания дверцы (13). *Демпферы* — это устройства, сокращающие время, необходимое для успокоения коромысла.

Для уменьшения изнашиваемости рабочих частей весы снабжены арретиром (9), т. е. приспособлением, позволяющим поднимать коромысло весов и снимать нагрузку с призм. Подъемное устройство вмонтировано в стойку (11) весов. В нерабочем состоянии весы всегда должны быть арретированы. Помещать на чашки (6) весов или снимать с них предмет и разновески можно только предварительно арретировав весы.

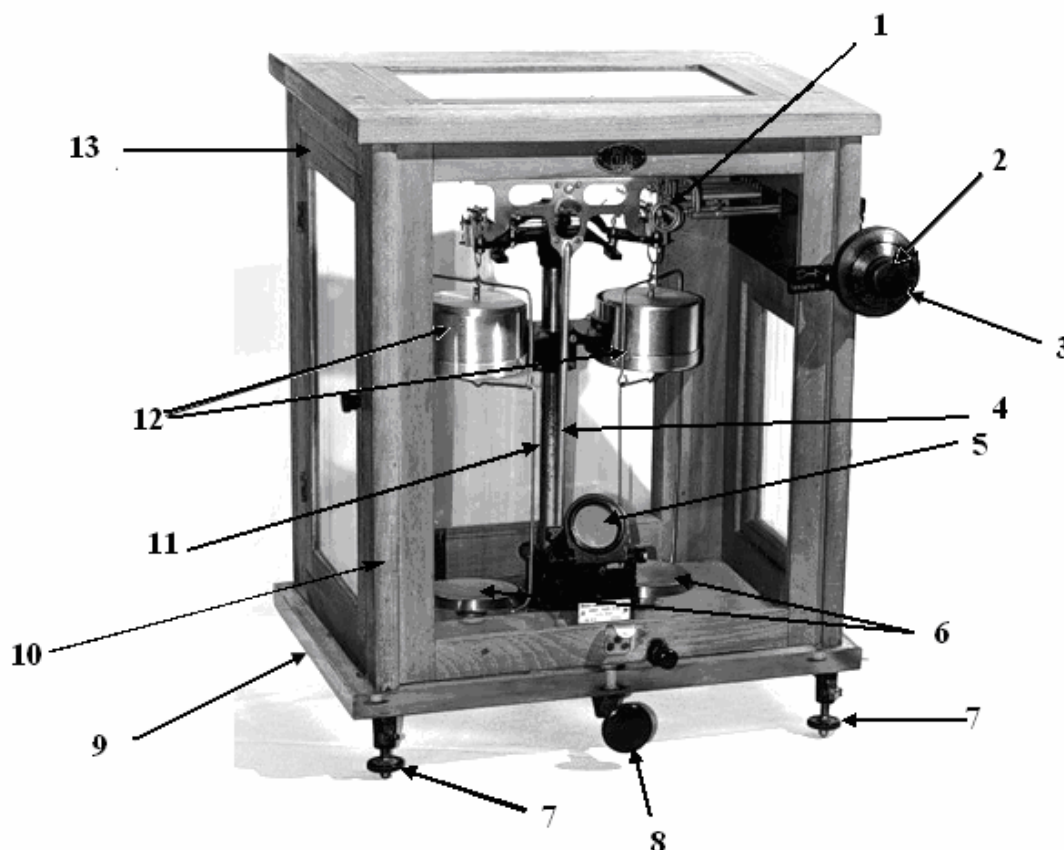


Рисунок 4 — Весы АДВ-200

Для удобства отсчета весы снабжены оптическим приспособлением со световым экраном (5) (*вайтографом*), на котором видно увеличенное изображение микрошкалы, прикрепленной к стрелке весов (4). Микрошкала вправо и влево от нуля разделена на 10 больших делений, которые пронумерованы вправо от +1 до +10, а влево от -1 до -10. Каждое большое деление разбито на 10 малых. Весы отрегулированы таким образом, чтобы при нагрузке одной чашки на 10 мг стрелка отклонялась от нуля точно на 10 делений. Таким образом, цена одного малого деления равна 0,1 мг, или 0,0001 г. На правой сережке укреплен горизонтальная планка, на которую с помощью системы рычагов (1) навешиваются мелкие гири массой от 10 до 990 мг. Рычаги управляются поворотом двух лимбов. На большом (внешнем) лимбе (3) нанесены деления от 0 до 9, соответствующие 0, 100, 200 и до 900 мг. На малом (внутреннем) лимбе (2) обозначены десятки

миллиграммов (мг) — 0, 10, 20 и т. д. до 90 мг. К весам прилагается также комплект гирь массой от 1 до 100 г.

### **Весы электронные портативные SCOUT (SC 2020)**

Весы Скаут (рисунок 5) представляют собой прецизионный инструмент для взвешивания, рассчитанный на многолетнюю эксплуатацию. К числу характерных особенностей устройства относятся органы управления на передней панели, упрощенное меню, автоматическое отключение, возможность считывания показаний в граммах, унциях, тройских унциях, пеннивейтах или отсчетах (т. е. количестве) частей, а также специальный крюк для взвешивания груза, находящегося под весами. Устройство может работать от батарейки напряжением 9 В или от поставляемого вместе с ним выпрямителя (адаптера) переменного тока.



**Рисунок 5 — Весы SCOUT (SC 2020)**

#### *Включение весов*

Нажмите Rezero On. Зажгутся все сегменты дисплея (табло) и вскоре появится номер выбора программы, а затем \*00 г. Прогрейте весы в течение 5 минут.

#### *Выключение весов*

Для выключения весов нажмите клавишу Mode Off, удерживайте ее в нажатом состоянии до тех пор, пока на табло не появится надпись Off, и затем отпустите.

#### *Взвешивание*

Весы, поставляемые с завода-изготовителя, имеют возможность определять массу в граммах (g), унциях (oz), тройских унциях (ozt) и пеннивейтах (dwt; 1 пеннивейт = 1,555 г).

1. Выберите желаемую единицу измерения путем мгновенного нажатия (т. е. без удержания) клавиши Mode Off.

2. Если необходимо сбросить показания дисплея на ноль, нажмите на мгновение на Rezero On.

3. Положите предмет (предметы), подлежащий (подлежащие) взвешиванию, на чашу весов и прочитайте массу на табло. Индикатор стабильности \* появляется в том случае, когда показание массы становится устойчивым.

#### *Учет веса тары*

При взвешивании предметов, которые должны находиться в контейнере, функция учета веса тары вычитает массу контейнера из общей массы, находящейся на чаше весов.

1. Поставив пустой контейнер на чашу, нажмите на Rezero On и сбросьте показания табло на ноль.

2. По мере того, как в контейнер добавляется взвешиваемый материал, на табло будет отражаться его вес-нетто. Значение массы тары сохраняется в памяти весов до тех пор, пока не будет вновь нажата клавиша Rezero On.

## **2.2. Химическая посуда, применяемая в лабораторном практикуме**

Применяемая в лаборатории химическая посуда может быть классифицирована по ряду признаков. По назначению ее можно разделить на посуду общего, специального назначения и мерную. По материалу различают посуду из простого стекла, специального стекла, из кварца.

К группе *общего назначения* относятся те предметы, которые всегда должны быть в лаборатории и без которых нельзя провести большинство работ. Это пробирки, воронки простые и делительные, стаканы, плоскодонные и конические колбы, кристаллизаторы, холодильники, реторты, тройники, краны.

К группе *специального назначения* относятся те предметы, которые употребляются для одной какой-либо цели: аппарат Киппа, аппарат Сокслета, ареометры, круглодонные колбы, приборы для определения температуры плавления и кипения.

К *мерной посуде* относятся мерные цилиндры и мензурки, пипетки, бюретки и мерные колбы.

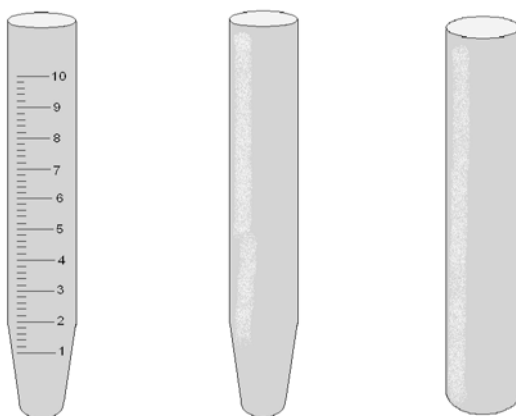
### **2.2.1. Посуда общего и специального назначения**

**Пробирки** (рисунки 6, 7) представляют собой узкие цилиндрической формы сосуды с закругленным дном, разной величины и диаметра и изготовленные из различного стекла. Кроме простых пробирок, применяют градуировочные и центрифужные конические пробирки.

**Химические стаканы** (рисунок 8) представляют собой тонкостенные цилиндры различной емкости с носиками и без носиков. Стаканы изготавливают из тугоплавкого и химически стойкого стекла.



**Рисунок 6 — Пробирки в штативе**

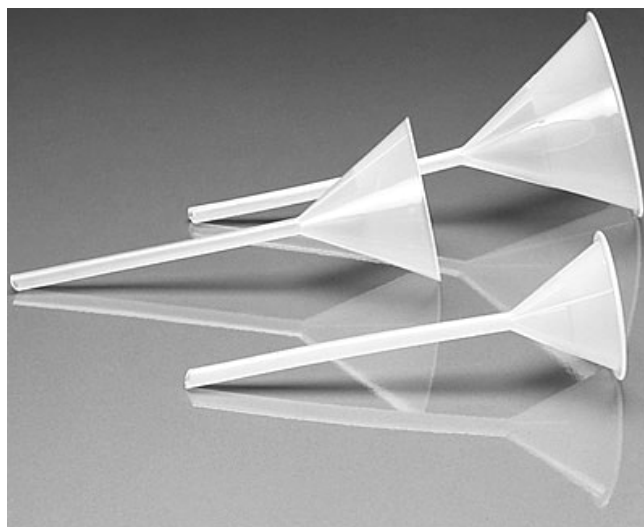


**Рисунок 7 — Градуировочная, центрифужная и простая пробирки**



**Рисунок 8 — Химические стаканы**

**Воронки** (рисунок 9) служат для переливания и фильтрования жидкостей. Химические воронки выпускают разных размеров, верхний диаметр их составляет 35, 55, 70, 100, 150, 200, 250, 300 мм. Воронки для фильтрования всегда имеют угол  $60^\circ$  и срезанный длинный конец.



**Рисунок 9 — Воронка для фильтрования**

**Плоскодонные колбы** (рисунок 10) бывают самой разнообразной емкости, начиная от 50 мл и до нескольких литров, со шлифом и без шлифа на горле. Их изготавливают из обычного, кварцевого и специальных сортов стекла.



**Рисунок 10 — Плоскодонные колбы**

**Конические колбы** (Эрленмейера) (рисунок 11) бывают различной емкости с носиками и без носиков, узкогорлые и широкогорлые. Конические колбы, снабженные притертой пробкой, называют «колбами для определения йодного числа». Их применяют так же при титровании по методу иодометрии. При работе колба не должна наполняться раствором более чем на  $\frac{1}{3}$  ее высоты.





**Рисунок 11 — Конические колбы**

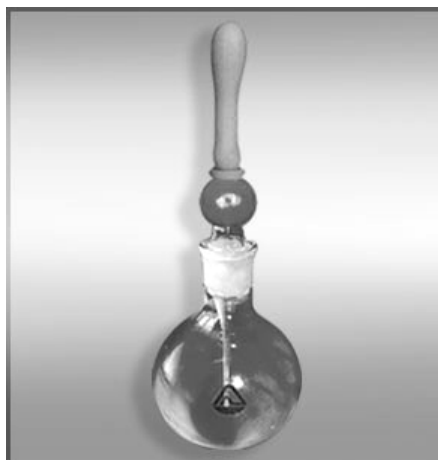
**Круглодонные колбы** (рисунок 12) изготавливают из обыкновенного и специального стекла, некоторые имеют короткое, но широкое горло. Бывают самой разнообразной емкости, со шлифом на горле и без него.



**Рисунок 12 — Круглодонные колбы**



*а*



*б*

**Рисунок 13 — Капельницы:**  
*а* — Шустера; *б* — обыкновенная

**Капельницы** (рисунок 13) — сосуды для жидкостей, расходуемых по каплям. Наиболее распространенными являются: капельницы, снабженные стеклянной пробкой с желобком, через которую жидкость может вытекать каплями; капельницы, в пробку которых вставляют маленькую пипетку; капельницы Шустера.

### 2.2.2. Мерная посуда

**Мерные пипетки** (рисунок 14) — это специальные стеклянные трубки, предназначенные для отмеривания и переноса заданного объема раствора из одного сосуда в другой. Пипетка Мора (рисунок 14 а) имеет в средней части шаровое или цилиндрическое расширение, выше которого нанесена кольцевая метка (риска). На расширенной части пипетки очень часто указывают объем и температуру, при которой производилась калибровка.

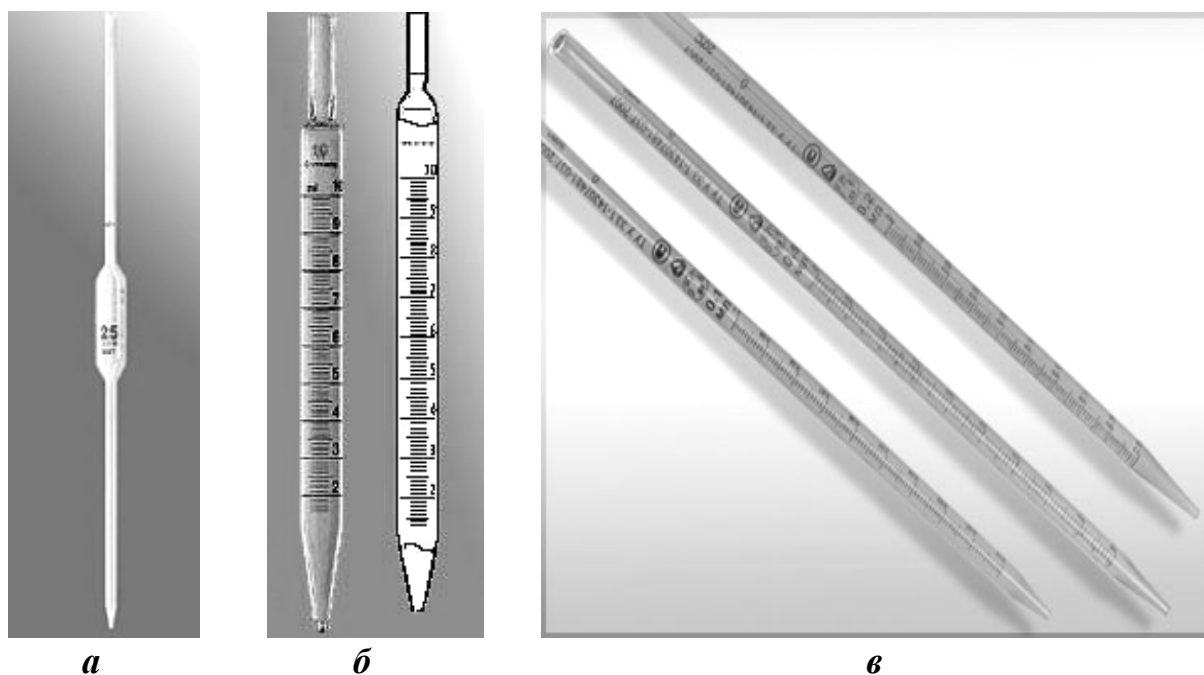


Рисунок 14 — Пипетки: а — Мора, б, в — градуированная

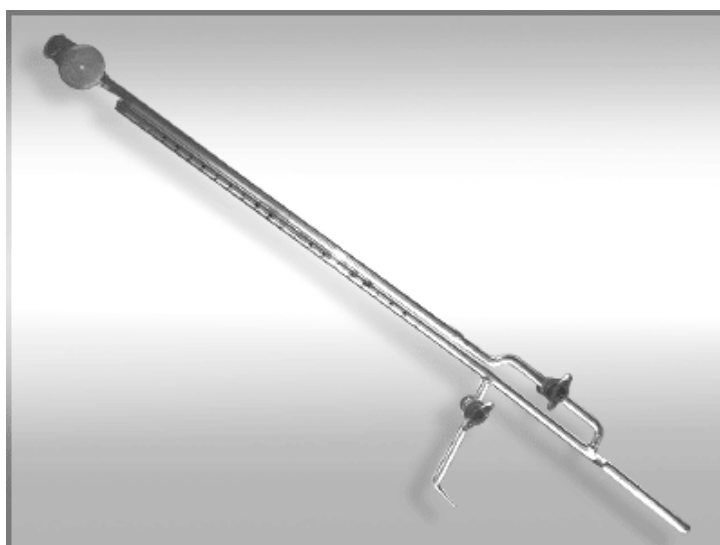
При выливании раствора из пипетки, наполненной до метки, объем раствора в точности соответствует маркировке. Наполнение пипетки производится всасыванием раствора резиновой грушей, плотно приставленной к верхнему концу пипетки. Используют и цилиндрические градуированные пипетки (рисунок 14 б, в). С их помощью можно набирать различные объемы раствора. Пипетки Мора бывают вместимостью от 5,00 до 50,0 мл, градуированные пипетки — от 0,10 до 10,0 мл. Хранят пипетки в специальных подставках в вертикальном положении.

**Бюретки** представляют собой градуированные стеклянные трубки, предназначенные для отмеривания растворов небольшими порциями и отдельными каплями. К нижнему, слегка суженному, концу бюретки припаивают стеклянный кран или присоединяют резиновый шланг с шариковым затвором (зажимом) и стеклянным носиком (рисунок 15). Бюретки укрепляют вертикально в штативе и отсчет делений ведут сверху вниз. Объем бюретки может составлять от 1 до 50 мл. Для работы выбирают бюретку в зависимости от объема раствора, применяемого в анализе. В полумикроанализе удобны бюретки вместимостью 3–6 мл — «микробюретки» (рисунок 16).

В зависимости от объема, а, следовательно, и диаметра бюретки цена делений составляет от 0,01 до 0,1 мл. Для точности измерения объема необходимо постоянство сечения бюретки по всей ее длине.



**Рисунок 15 — Бюретки объемные**



**Рисунок 16 — Микробюретка**

Для проведения наиболее ответственных анализов бюретки калибруют, определяя взвешиванием массу воды или ртути, помещающейся в отдельных участках градуированной трубки.

Бюретку можно наполнять раствором сверху через воронку. В аналитических лабораториях имеются бюретки, снабженные различными устройствами для наполнения.

**Мерные колбы** представляют собой плоскодонные колбы различной емкости, которые характеризуются наличием длинного узкого горлышка с кольцевой меткой (рисунок 17). Различают узкогорлые и широкогорлые мерные колбы. Они предназначены для приготовления растворов точно заданной концентрации.



Рисунок 17 — Мерные колбы

На колбе указывают объем (25, 50, 100, 200, 250, 500, 1000, 2000 мл), который реализуется при наполнении жидкостью до метки при 20 °С. Мерные колбы изготавливают из тонкого стекла, и нагревание их на пламени горелки или электроплитке не допускается. Возможно лишь погружение колбы в подогретую воду, если, например, требуется ускорить растворение вещества.

**Мерные цилиндры** (рисунок 18) в титриметрическом анализе используют для приблизительного измерения объемов некоторых вспомогательных растворов или воды и имеют второстепенное значение. Представляют собой стеклянные толстостенные сосуды с нанесенными на наружной стенке делениями, указывающими объем в мл. Они бывают самой разнообразной емкости: от 5–10 мл до 1 л и больше. Иногда встречаются цилиндры, снабженные притертыми пробками. Их применяют только при специальных работах.

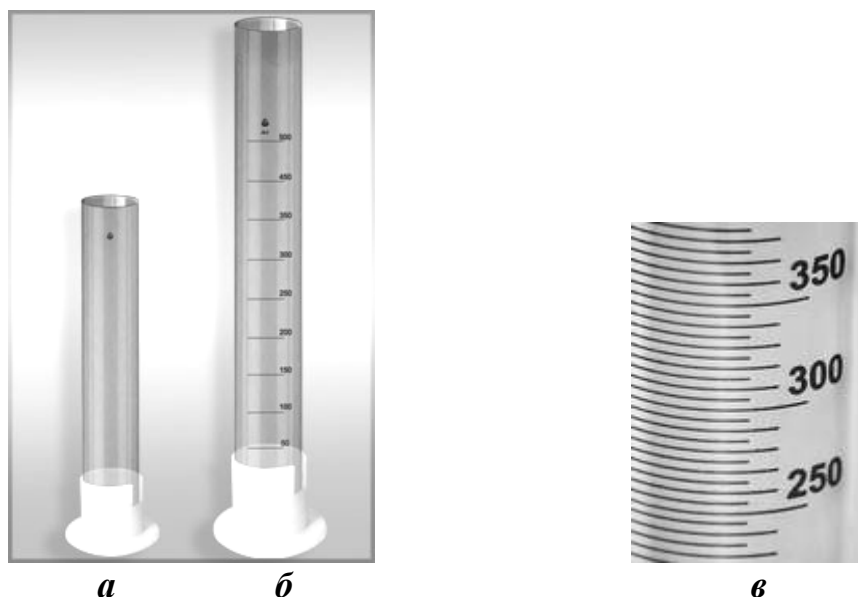


Рисунок 18 — Цилиндры: для ареометров (а) и мерный (б); шкала деления цилиндра (в)

## 2.3. Методика проведения основных аналитических операций

### 2.3.1. Важнейшие приемы химического анализа

При обнаружении какого-либо компонента обычно фиксируют появление *аналитического сигнала* — образование осадка, изменение окраски, появление линии в спектре.

Для получения сигнала в аналитической химии используют химические реакции разных типов (кисотно-основные, окислительно-восстановительные, комплексообразования), разные процессы, например, осаждение, а также разнообразные химические, физические и даже биологические свойства самих веществ или продуктов их реакций.

Существенными характеристиками реакций, используемых для обнаружения веществ, и методов анализа являются предел обнаружения, чувствительность и избирательность.

Для обеспечения низкого предела обнаружения используют ряд приемов. Рассмотрим некоторые из них на примере отдельных реакций.

1. *Микрористаллоскопический анализ.* На предметное стекло рядом помещают каплю исследуемого раствора и каплю реагента, соединяя их стеклянной палочкой. Через некоторое время под микроскопом наблюдают форму кристаллов. Образование кристаллов по периферии происходит активнее, в центре капли кристаллы появляются позже.

Для обнаружения ионов магния применяют реакцию осаждения его в виде  $\text{MgNH}_4\text{PO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ , предел обнаружения — 10 мкг магния. При проведении этой реакции микрористаллоскопическим методом предел обнаружения понижается до 0,6 мкг.

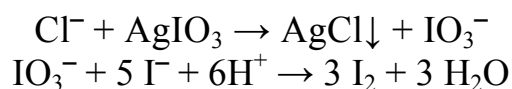
2. *Капельный анализ.* Диметилглиоксим образует с ионами никеля в нейтральных, уксуснокислых и аммиачных растворах ярко-красный осадок. При выполнении реакции на фильтровальной бумаге или капельной пластинке предел обнаружения никеля — 0,16 мкг; в пробирке можно обнаружить 1,4 мкг никеля в 1 мл. Предел обнаружения можно снизить до 0,015 мкг, если каплю анализируемого раствора нанести капилляром на фильтровальную бумагу, пропитанную диметилглиоксимом.

3. *Флотация.* Осадок диметилглиоксимата никеля флотируется (распределяется) на границе раздела фаз вода – изоамиловый спирт или вода – диэтиловый эфир. При этом предел обнаружения никеля понижается до 0,002 мкг.

4. *Экстракция.* Реакции проводят в пробирках с притертыми пробками. К исследуемому раствору добавляют необходимый реагент и органический растворитель (5–10 капель). Закрытую пробирку взбалтывают в течение 1–2 минут. После расслаивания наблюдают окраску или люминесценцию слоя органического растворителя.

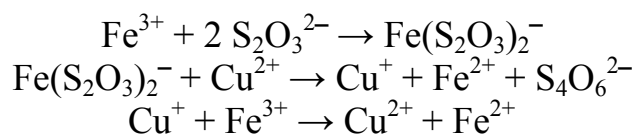
Диэтилдитиокарбаминаты образуют с ионами меди (II) внутрикомплексное соединение красного цвета, хорошо растворимое в хлороформе и углерод тетрахлориде, предел обнаружения меди — 0,01 мкг.

5. *Метод «умножающихся реакций».* «Умножающиеся реакции» — ряд последовательных реакций, в результате которых получается новое вещество в количестве, во много раз превышающем первоначальное количество обнаруживаемого вещества. Например:



Как видно, количество выделившегося в результате реакций йода в 6 раз больше количества хлорид-ионов. Коэффициент умножения равен 6. Коэффициент умножения может достигать десятков и сотен.

6. *Каталитические реакции.* Окисление тиосульфат-ионов ионами железа (III) ускоряется в присутствии ионов меди:



Время обесцвечивания железа (III) тиоцианата натрия тиосульфатом в отсутствие меди около 2 мин. В присутствии ионов меди раствор обесцвечивается мгновенно. Предел обнаружения меди — 0,02 мкг.

7. *Люминесцентные реакции.* В нейтральных и уксуснокислых растворах ионы алюминия образуют с морином комплексное соединение, способное к интенсивной зеленой флуоресценции при дневном и ультрафиолетовом освещении. Предел обнаружения алюминия — 0,2 мкг. Предел обнаружения можно снизить до 0,005 мкг, если нанести каплю анализируемого раствора на фильтровальную бумагу, пропитанную раствором морина. После обработки пятна раствором HCl наблюдают светло-зеленую флуоресценцию.

8. *Реакции на носителях.* В присутствии ионов германия на поверхности анионообменника, обработанного раствором гематоксилина, появляется фиолетовое или черное окрашивание. Поверхность сорбента в отсутствие германия окрашена в желтый цвет. Предел обнаружения германия — 0,003 мкг.

Предел обнаружения является важнейшей характеристикой эффективности метода анализа и реакции.

Другой существенной характеристикой является избирательность. Избирательность достигается правильным выбором и установлением соответствующих условий реакции. Реакцию или реагент можно сделать избирательными или, иногда даже, специфическими варьированием pH, концентрации, маскированием, изменением степени окисления элементов, температуры. По избирательности реагенты можно разделить на три группы:

*I. Специфические реагенты.* Например: крахмал для обнаружения  $I_2$ ; NaOH или KOH для обнаружения  $NH_4^+$ .

*II. Избирательные (селективные) реагенты.* Например: диметилглиоксим в аммиачном буферном растворе реагирует с Fe(II), Co(II), Ni(II), Zr(IV), Th(IV);  $H_2O_2$  в кислой среде — с Ti(IV), V(V), Mo(VI).

*III. Групповые реагенты,* используемые в систематическом анализе смеси катионов. Например: HCl на Ag(I), Hg(I), Tl(I), Pb(II);  $H_2SO_4$  на Ca(II), Sr(II), Ba(II), Pb(II), Ra(II);  $H_2S$  в кислой среде на Cu(II), Zn(II), Cd(II), Sn(II, IV), Sb(III, V), Hg(II), Bi(III).

Обнаружение элементов в смеси — трудная аналитическая задача, поскольку обнаруживаемые ионы и сопутствующие им ионы могут вступать в реакции со сходным внешним эффектом. Помехи со стороны сопутствующих ионов начинают проявляться при определенном соотношении обнаруживаемых и мешающих ионов и усиливаются с увеличением концентрации последних. Для устранения мешающего влияния сопутствующих ионов используют, главным образом, 2 пути:

1. *Маскирование мешающих ионов.* Для этого используют химические реакции, протекающие в той же фазе, что и реакции с обнаруживаемым ионом, и приводящие к уменьшению концентрации мешающих ионов или реагента. Для маскирования и демаскирования применяют реакции комплексообразования, кислотно-основные и окислительно-восстановительные.

2. *Избирательное распределение компонентов* анализируемой системы между двумя разделяющимися фазами (методы разделения). Наибольшее значение в практике анализа имеют осаждение, экстракция и хроматография.

### 2.3.2. Химические методы обнаружения

Качественный анализ неорганических и органических веществ, осуществляемый химическими методами, основан на реакциях образования осадка определенного цвета, формы и свойств, окрашенного растворимого соединения или окрашенного продукта окислительно-восстановительной реакции, а также газа со специфическими химическими и физическими свойствами.

Химические реакции обнаружения различаются по технике и методике выполнения, а также по способу наблюдения. Реакции можно выполнять

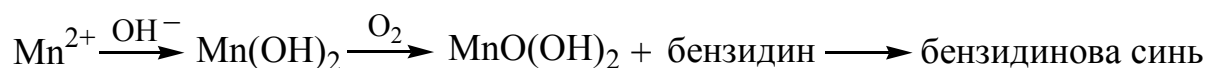
«мокрым» и «сухим» путем. Чаще применяют анализ «мокрым» путем; при этом исследуемое вещество необходимо предварительно растворить в воде, кислоте или щелочи. Если вещество нерастворимо, следует сплавить его, например, со щелочью, а затем уже растворить в воде или кислоте.

Реакции «сухим» путем иногда используют для анализа твердых веществ, но чаще для проведения предварительных испытаний.

Реакции, выполняемые «мокрым» путем, проводят преимущественно в пробирках, и результат реакции наблюдают визуально. Если реакцию проводят в гетерогенной системе из 2-х несмешивающихся растворителей (экстракция), то используют делительные воронки или пробирки с притертыми пробками. Образующиеся при встряхивании соединения переходят в один из растворителей. Особенно часто используют реакции, сопровождающиеся образованием окрашенных соединений. Использование экстракции обычно обеспечивает относительно низкий предел обнаружения и повышает избирательность.

Для обнаружения ионов можно использовать реакции, в результате которых образуются соединения с характерной формой кристаллов (микрокристаллоскопические реакции). При анализе микрокристаллоскопическим методом реакции проводят на предметном стекле. Форму и цвет образующихся кристаллов рассматривают под микроскопом.

Для обнаружения веществ используют также капельный метод анализа. Методика выполнения капельных реакций заключается в нанесении капли испытуемого раствора и раствора реагента на поверхность пористых материалов (фильтровальная бумага), на непроницаемые среды (капельные пластинки), в микротигли, на часовые стекла и в пробирки для микроанализа. Некоторые химические, особенно цветные, реакции имеют более низкий предел обнаружения, если их выполнить на бумаге, а не на капельной пластинке или в пробирке. Хорошим примером в данном случае может служить обнаружение  $Mn(II)$  по реакции:



Эту реакцию можно применить для обнаружения на бумаге малых количеств марганца; предел обнаружения — 0,15 мкг. Если реакцию проводить на капельной пластинке или в пробирке, можно обнаружить только 3 мкг в капле раствора.

### Техника выполнения реакций

*Реакции в пробирке.* Исследуемый раствор (2–3 капли) вносят в пробирку капиллярной пипеткой так, чтобы кончик пипетки не коснулся стенок пробирки. Соблюдая условия проведения реакции, прибавляют 2–3 капли раствора реагента. Наблюдают внешний эффект реакции.

*Микрокристаллоскопические реакции.* Каплю исследуемого раствора помещают на чистое и сухое предметное стекло, рядом помещают каплю



реагента и соединяют их стеклянной палочкой. Капля должна быть небольшой ( $d = 5\text{--}10$  мм). Под микроскопом наблюдают форму кристаллов. Наблюдение начинают через некоторое время после внесения реагента. В различных точках капли условия роста кристаллов различны. По периферии, где в большей степени испаряется растворитель, кристаллы образуются в первую очередь. В центре капли, где испарение не имеет большого значения, кристаллы появляются позже.

*Капельные реакции.* Каплю раствора реагента наносят на полоску фильтровальной бумаги капилляром (конец должен быть ровным). Для этого концом капилляра слегка прикасаются к бумаге. Пятно должно быть круглой формы ( $d = 2\text{--}3$  мм). В центр полученного пятна аналогичным образом вносят каплю исследуемого раствора.

*Реакции методом растирания.* Небольшое количество исследуемого твердого вещества растирают на фарфоровой пластинке или в ступке с примерно равным количеством твердого реагента. Если в исследуемом веществе присутствуют ионы обнаруживаемого элемента, растертая смесь приобретает характерную окраску продукта взаимодействия этих ионов с реагентом. Например, при растирании минерала, содержащего Fe (III) и  $\text{NH}_4\text{SCN}$ , вследствие образования  $(\text{NH}_4)_m\text{Fe}(\text{SCN})_n$  смесь приобретает красную окраску. Следует заметить, что большинство реакций при растирании твердых веществ идет с участием воды, адсорбированной из воздуха или содержащейся в данном соединении в виде кристаллизационной воды, и к реакциям сухим путем они могут быть отнесены лишь условно.

*Обнаружение с использованием экстракции.* Реакции проводят в пробирках с притертыми пробками. Для понижения предела обнаружения вещества соотношение объемов органической и водной фаз обычно берут следующее:  $V_{\text{O}}:V_{\text{B}} = 1:3$  или  $1:4$ . К нескольким каплям испытуемого раствора в пробирке добавляют все необходимые реагенты и органический растворитель (5–10 капель), закрывают пробирку пробкой и взбалтывают в течение 1–2 мин. После расслаивания наблюдают окраску или люминесценцию слоя органического растворителя.

*Люминесцентные реакции.* Люминесцентные реакции обычно проводят в виде капельных на предметном стекле или на фильтровальной бумаге, реже в пробирках. Выполнение этих реакций требует большой тщательности, так как само свечение (флуоресценция или фосфоресценция) существенно зависит от присутствия примесей, концентрации реагента и определяемого вещества, природы растворителя, температуры. При выполнении люминесцентных реакций (особенно с органическими реагентами) необходимо проводить *контрольный опыт*. Для этого рядом с каплей анализируемого раствора наносят каплю контрольного раствора, содержащего все компоненты, кроме определяемого. Техника нанесения на бумагу капель исследуемого раствора и реагента обычная. Влажное пятно высушивают на воздухе и наблюдают люминесценцию в ультрафиолетовом свете.

Часто люминесцентные капельные реакции (например, при обнаружении висмута (III), сурьмы (III), свинца (II), меди (II)) проводят при низкой температуре. Для проведения таких реакций необходимы жидкий азот и относительно толстая фильтровальная бумага, хорошо впитывающая влагу.

Пинцетом осторожно погружают бумагу с исследуемой каплей в сосуд Дьюара с жидким азотом на 20–30 секунд (до прекращения кипения азота). Вынимают бумагу и сразу рассматривают в ультрафиолетовом свете. *С сосуда Дьюара нужно обращаться осторожно!* Иногда они могут растрескиваться и даже взрываться. Поэтому сосуды Дьюара должны находиться в специальной подставке — деревянном или железном футляре.

### **Аппаратура и методика выполнения основных операций**

*Нагревание и выпаривание.* При проведении многих реакций требуется нагревание. Нагревать растворы в пробирках на открытом пламени горелки нельзя. Поэтому пробирки с раствором нагревают на водяной бане, т. е. в сосуде, заполненном кипящей дистиллированной водой. Если необходимо нагреть большой объем раствора в стакане или колбе, нагревание ведут на газовой горелке, поставив стакан или колбу на асбестированную сетку.

Выпаривание растворов для их концентрирования или упаривания до суха проводят в фарфоровых чашках или тиглях. Рекомендуются выполнять эту операцию на песочных банях или электронагревателях под тягой. Растворение сухого остатка следует проводить после охлаждения чашки или тигля, иначе произойдет разбрызгивание.

*Осаждение.* Для получения осадка к нескольким каплям исследуемого раствора, обычно в центрифужной пробирке, прибавляют пипеткой указанное число капель реагента, предварительно создав нужные условия. После сливания исследуемого раствора и реагента содержимое пробирки необходимо тщательно перемешать и, если нужно, нагреть на водяной бане.

Реакции осаждения могут иметь двоякую цель: обнаружение веществ или отделение одних веществ от других, содержащихся в растворе. В первом случае необязательно, чтобы реакция прошла полностью. Часто бывает достаточно одной капли реагента, чтобы судить о присутствии или отсутствии того или иного вещества. Во втором случае, наоборот, необходимо, чтобы проводимая реакция дошла до конца. Для проверки полноты осаждения после центрифугирования выделившегося осадка к прозрачному раствору прибавляют каплю реагента. Если раствор остается прозрачным, осаждение полное. В противном случае операцию осаждения повторяют.

*Отделение раствора от осадка.* Осадок от раствора чаще всего отделяют центрифугированием с помощью электрических центрифуг. Если имеется большое количество жидкости, а осадок и другие твердые вещества не представляют интереса, можно часть раствора для анализа отобрать при помощи пипетки. Для отделения осадка от больших количеств жидкости прибегают к фильтрованию.

При пользовании центрифугой необходимо соблюдать определенные правила. Для центрифугирования следует использовать конические пробирки, по возможности одинаковые по размеру и форме. Жидкость в пробирку наливать надо так, чтобы уровень ее был на 6–8 мм ниже края во избежание попадания жидкости в гильзу центрифуги. Для сохранения баланса каждая пробирка, содержащая пробу, должна быть уравновешена другой пробиркой, содержащей приблизительно равный объем воды. Предохранительную крышку центрифуги нельзя поднимать до ее полной остановки.

При центрифугировании осадки собираются в коническом конце пробирки. Прозрачный раствор сливают с осадка или отбирают пипеткой.

*Промывание осадка.* Осадок после отделения раствора пропитан им и содержит имевшиеся в растворе компоненты. Для достижения полного разделения осадок необходимо промыть. Обычно применяют дистиллированную воду. Если осадок способен переходить в коллоидное состояние, его промывают раствором электролита (коагулятора). Достаточно промыть осадок 2–3 раза. Нередко рекомендуется промывать осадки горячей жидкостью. Для промывания осадка в пробирку добавляют 10–15 капель промывной жидкости, тщательно перемешивают смесь стеклянной палочкой, помещают пробирку в водяную баню. После нагревания в течение 1 мин. полученную смесь центрифугируют, центрифугат отделяют.

### **2.3.3. Методика выполнения титриметрического анализа**

Для получения правильных результатов все операции в титриметрическом анализе необходимо выполнять очень тщательно. Приступая к работе, следует убедиться в чистоте рабочего места, наличии всей необходимой посуды и ее пригодности к работе, внимательно ознакомиться с методикой анализа, произвести расчеты и приготовить лабораторный журнал для записи результатов.

*Наполнение бюретки рабочим раствором.* Бюретку ополаскивают сначала дистиллированной водой, а затем раствором, которым предполагается ее заполнять. Для ополаскивания раствор наливают в бюретку на  $\frac{1}{3}$  высоты и сливают через носик. После этого рабочий раствор наливают немного выше нулевого деления. Пузырек воздуха из носика бюретки удаляют. Вынимают воронку и медленно сливают раствор из бюретки до тех пор, пока нижний край мениска раствора не окажется на уровне нулевого деления. При измерении объемов следует помнить, что глаз экспериментатора должен находиться на одном уровне с мениском отмериваемой жидкости. Объем прозрачных жидкостей отмеривают по нижнему краю мениска, а интенсивно окрашенных, например, раствора  $\text{KMnO}_4$  — по верхнему (рисунок 19).

Для повышения точности отсчета целесообразно за бюреткой помещать бумажный квадрат, наполовину окрашенный черной тушью. На его фоне резче выделяется мениск.

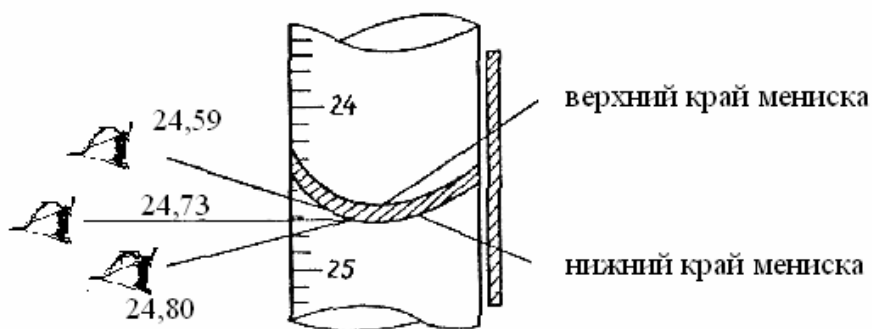


Рисунок 19 — Мениск отмериваемой жидкости

При титровании полезно заранее определить объем одной капли данной бюретки. Для этого из бюретки отмеривают 10 или 20 капель и, сделав отсчет, делят найденный объем на число капель. В среднем на 1 мл приходится 20 капель раствора (1 капля — 0,05 мл).

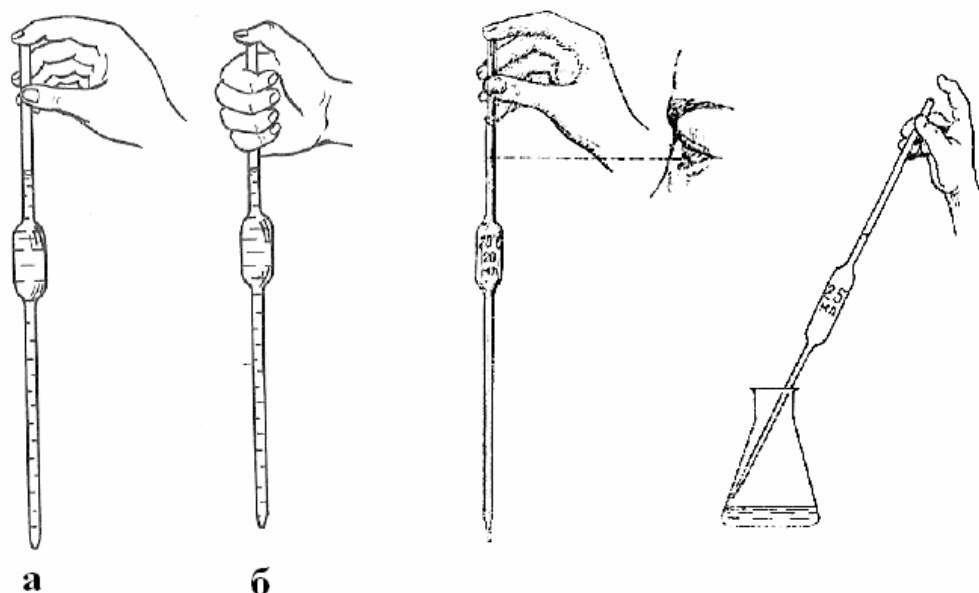
Для выполнения каждого титрования бюретку наполняют до нулевого деления. Начиная титрование каждый раз с «0», уменьшают ошибку, связанную с возможным непостоянством диаметра бюретки. Отсчет показаний бюретки производят с точностью 0,5 от наименьшего деления.

*Отмеривание растворов пипетками.* Один из растворов при титровании (чаще анализируемый раствор) отмеривают пипеткой. Ее опускают в склянку с раствором почти до дна и в первый раз набирают раствор для ополаскивания пипетки. Перенеся эту порцию раствора в сливную склянку, набирают раствор снова немного выше метки. Верхний конец пипетки быстро зажимают указательным пальцем (рисунок 20). Ослабляя нажим пальца, дают избытку раствора вытекать по каплям, чтобы мениск установился точно на уровне метки. Снимают каплю раствора с носика пипетки, коснувшись им горлышка склянки. Осторожно, следя за тем, чтобы раствор не капал, подносят пипетку к колбе, в которую нужно перенести заданный объем раствора. Открывают верхний конец пипетки, чтобы раствор свободно переливался в колбу. Следят за уменьшением уровня раствора в пипетке и в нужный момент, когда из пипетки в колбу перелился требуемый объем раствора, вновь зажимают пипетку сверху указательным пальцем.

Раствор, подлежащий титрованию, часто должен содержать какие-либо добавочные компоненты, которые создают определенную среду для протекания реакции или реагируют с определяемым веществом, переводя его в форму, необходимую для титрования. Растворы этих компонентов отмеривают цилиндрами или добавляют из отдельных бюреток.

*Проведение титрования.* Коническую колбу с раствором, приготовленным для титрования, помещают на лист белой бумаги под носиком бюретки. Кончик носика должен находиться на уровне горлышка колбы. Титрант добавляют в колбу небольшими порциями. Одновременно с добавлением титранта правой рукой осторожно встряхивают колбу для быстрого

перемешивания растворов. Вблизи точки эквивалентности раствор в месте попадания капли титранта на короткое время приобретает окраску, характерную для точки эквивалентности. Это служит признаком приближающегося конца титрования. Титрант начинают добавлять по одной капле, каждый раз полностью перемешивая растворы. Как только произошло стойкое изменение окраски титруемого раствора, титрование прекращают и записывают показание бюретки. Первое титрование служит для ориентировочного установления объема, и его результат при расчетах не используют. Затем проводят титрование еще не менее четырех раз. При этом каждый раз отмеривают из бюретки объем раствора, лишь немного меньший результата первого титрования. После этого точно дотитровывают раствор по каплям.



**Рисунок 20 — Приемы работы с пипеткой:  
правильное (а) и неправильное (б) положения пальцев  
при отборе пробы пипеткой**

*Приготовление исследуемого раствора для титрования.* Если анализируемый образец — твердое вещество, то навеску его растворяют в мерной колбе, доводят водой до метки, перемешивают и берут пипеткой отдельные порции для титрования. Если определяемое вещество находится в растворе, то точный объем его разбавляют в мерной колбе дистиллированной водой и далее берут пробы для титрования.

Иногда отдельные точные навески вещества растворяют в некотором объеме воды непосредственно в колбе для титрования и оттитровывают весь полученный раствор. Для каждого титрования в этом случае приходится брать отдельную навеску, что требует большей затраты времени. Однако при этом уменьшаются ошибки, связанные с приготовлением растворов. Поэтому следует оценить, насколько повышение трудоемкости оправдывается увеличением точности анализа.

## РАЗДЕЛ II

### ХИМИЧЕСКИЕ МЕТОДЫ КАЧЕСТВЕННОГО АНАЛИЗА

#### ГЛАВА 1

#### РЕАКЦИИ ОБНАРУЖЕНИЯ КАТИОНОВ

Аналитическая классификация катионов связана с их разделением на аналитические группы при последовательном действии групповыми реагентами. В настоящем руководстве из перечисленных классификаций наиболее подробно изучается кислотно-основная.

#### Аналитические группы катионов

1. *Сероводородный метод* анализа основан на применении в качестве группового реагента  $\text{H}_2\text{S}$  (таблица 1). Классический сероводородный метод используется около 100 лет, предложен в конце XVIII века. Его теоретические основы хорошо разработаны, чего нельзя сказать о бессероводородных методах. Основным недостатком сероводородного метода является необходимость работы с сероводородом, который является достаточно токсичным.

Таблица 1 — Сероводородная классификация катионов

| № группы | Катионы                                                                                                                          | Групповой реагент            | Характеристики                                                 |
|----------|----------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|------------------------------|----------------------------------------------------------------|
| 1        | $\text{K}^+, \text{Na}^+, \text{NH}_4^+, \text{Mg}^{2+}$                                                                         | —                            | Большинство соединений растворимы в воде                       |
| 2        | $\text{Ba}^{2+}, \text{Sr}^{2+}, \text{Ca}^{2+}$                                                                                 | $(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$ | Осаждаются в виде нерастворимых в воде карбонатов              |
| 3        | $\text{Ni}^{2+}, \text{Co}^{2+}, \text{Fe}^{2+}, \text{Fe}^{3+}, \text{Al}^{3+}, \text{Cr}^{3+}, \text{Mn}^{2+}, \text{Zn}^{2+}$ | $(\text{NH}_4)_2\text{S}$    | Осаждаются в виде нерастворимых в воде сульфидов и гидроксидов |
| 4        | $\text{Cu}^{2+}, \text{Cd}^{2+}, \text{Bi}^{3+}, \text{Hg}^{2+}, \text{Sn}^{2+}$                                                 | $\text{H}_2\text{S}$         | Осаждаются в виде нерастворимых сульфидов                      |
| 5        | $\text{Ag}^+, \text{Pb}^{2+}, \text{Hg}_2^{2+}$                                                                                  | $\text{HCl}$                 | Осаждаются в виде нерастворимых в воде хлоридов                |

2. *Аммиачно-фосфатный метод* основан на использовании различной растворимости фосфатов в воде, кислотах (сильных, слабых), щелочах и водном растворе аммиака (таблица 2).

3. *Кислотно-основной метод* основан на аналитических реакциях катионов с кислотами и основаниями (таблица 3). В данном методе можно встретиться с затруднениями при сильно различающихся концентрациях определяемых катионов. Еще одним недостатком этого метода является то, что он не применим в присутствии анионов  $\text{PO}_4^{3-}$ .

Таблица 2 — Аммиачно-фосфатная классификация катионов

| № группы | Катионы                                                                                                                                  | Групповой реактив                   | Характеристики                                                       |
|----------|------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|-------------------------------------|----------------------------------------------------------------------|
| 1        | $K^+, Na^+, NH_4^+$                                                                                                                      | —                                   | Фосфаты растворимы в воде                                            |
| 2        | <i>1 подгруппа:</i> $Ba^{2+}, Sr^{2+}, Ca^{2+}, Mg^{2+}, Fe^{2+}, Mn^{2+}$ ;<br><i>2 подгруппа:</i> $Fe^{3+}, Al^{3+}, Cr^{3+}, Bi^{3+}$ | $Na_3PO_4$<br>или<br>$(NH_4)_3PO_4$ | Фосфаты растворимы в $CH_3COOH$<br>Фосфаты нерастворимы в $CH_3COOH$ |
| 3        | $Cu^{2+}, Cd^{2+}, Hg^{2+}, Ni^{2+}, Co^{2+}, Zn^{2+}$                                                                                   | $NH_3$<br>(водный)                  | Фосфаты растворимы в $NH_3$ (водный)                                 |
| 4        | $Sn^{2+}, Sn^{4+}, Sb^{3+}, Sb^{5+}, As^{3+}, As^{5+}$                                                                                   | $HNO_3$                             | Образование нерастворимых в воде кислот                              |
| 5        | $Ag^+, Pb^{2+}, Hg_2^{2+}$                                                                                                               | $HCl$                               | Хлориды нерастворимы в воде                                          |

Таблица 3 — Кислотно-основная классификация катионов

| № группы | Катионы                                                         | Групповой реактив  | Характеристики                                   |
|----------|-----------------------------------------------------------------|--------------------|--------------------------------------------------|
| 1        | $K^+, Na^+, NH_4^+$                                             | —                  | Практически все соединения растворимы в воде     |
| 2        | $Ag^+, Pb^{2+}, Hg_2^{2+}$                                      | $HCl$              | Хлориды нерастворимы в воде                      |
| 3        | $Ba^{2+}, Sr^{2+}, Ca^{2+}$                                     | $H_2SO_4$          | Сульфаты не растворимы в воде                    |
| 4        | $Al^{3+}, Cr^{3+}, Zn^{2+}, Sn^{2+}, Sn^{4+}, As^{3+}, As^{5+}$ | $NaOH$             | Амфотерные основания растворимы в избытке щелочи |
| 5        | $Mg^{2+}, Fe^{2+}, Mn^{2+}, Bi^{3+}, Fe^{3+}, Sb^{3+}, Sb^{5+}$ | $NH_3$<br>(водный) | Основные гидроксиды нерастворимы в воде          |
| 6        | $Cu^{2+}, Cd^{2+}, Hg^{2+}, Ni^{2+}, Co^{2+}$                   | $NH_3$<br>(водный) | Образуются водорастворимые комплексные аммиакаты |

### 1.1. Качественный анализ катионов I аналитической группы

*Реакции обнаружения катионов I аналитической группы*

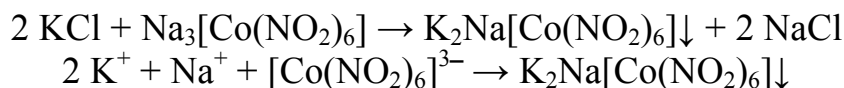
#### ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА ГРУППЫ

Большинство солей, образованных катионами  $K^+, Na^+, NH_4^+$ , растворимы в воде. Растворимы также и гидроксиды этих катионов. Калий и натрий гидроксиды являются сильными основаниями, а аммоний гидроксид относят к основаниям слабым. Соли натрия и калия (сульфаты, нитраты, хлориды) гидролизу не подвергаются, соли же аммония и сильных кислот гидролизуются (в результате в растворах этих солей создается кислая среда).

Водные растворы солей катионов I группы бесцветны. Группового реактива I группа катионов не имеет.

#### РЕАКЦИИ КАТИОНА КАЛИЯ ( $K^+$ )

1. Натрий гексанитрокобальтат (III) —  $Na_3[Co(NO_2)_6]$  дает с растворами солей калия желтый кристаллический осадок  $K_2Na[Co(NO_2)_6]$ :

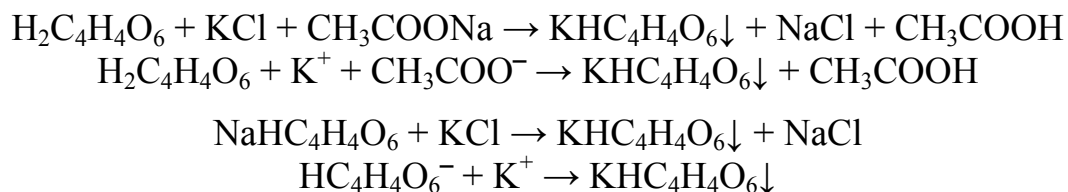


Реакцию нужно проводить в слабокислой (уксусной) или нейтральной среде. Сильные кислоты разрушают реактив с выделением азотистой кислоты. Щелочная среда также недопустима, так как при действии щелочей реактив разрушается с образованием бурого осадка кобальта (III) гидроксида. Эта реакция очень чувствительна — предельное разбавление 1:13000, а предел обнаружения калия составляет 20 мкг.

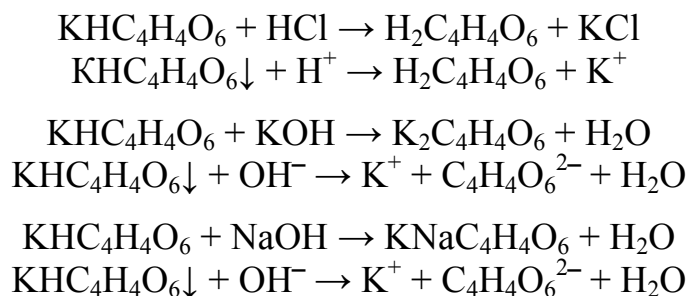
Нужно иметь ввиду, что ион аммония с натрий гексанитрокобальтатом (III) также дает желтый осадок и, следовательно, в присутствии иона аммония эту реакцию использовать для открытия иона калия нельзя.

**ОПЫТ:** К 3–4 каплям раствора соли калия добавляют 2–3 капли предварительно приготовленного раствора натрий гексанитрокобальтата (III), раствор перемешивают. Наблюдают образование осадка. Если осадок не выпадает, дают смеси постоять.

2. Винная (виннокаменная) кислота  $\text{H}_2\text{C}_4\text{H}_4\text{O}_6$  и натрий гидротартрат  $\text{NaHC}_4\text{H}_4\text{O}_6$  осаждают ионы калия из нейтральных и слабокислых растворов (pH 4–5) в виде очень мелких белых кристаллов калий гидротартрата:



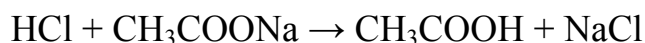
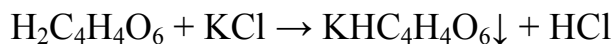
Калий гидротартрат хорошо растворим в минеральных кислотах и щелочах, но мало растворим в воде и органических кислотах (уксусной, муравьиной и др.). Однако повышение температуры значительно увеличивает растворимость калий гидротартрата в воде и в органических кислотах. При растворении его в минеральных кислотах образуется винная кислота, а в щелочах — средняя соль или, соответственно, двойная соль этой кислоты, которые в воде хорошо растворимы:



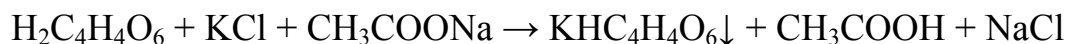
Реакцию с винной кислотой следует проводить в присутствии натрий ацетата в связи с тем, что при взаимодействии ионов калия с винной



кислотой образуется сильная кислота HCl, в которой калий гидротартрат хорошо растворим. Натрий ацетат, добавленный в раствор, нейтрализует HCl и тем самым создает слабокислую среду (CH<sub>3</sub>COOH), в которой осадок KHC<sub>4</sub>H<sub>4</sub>O<sub>6</sub> нерастворим:



или суммарно:



Таким образом, при изучении химического взаимодействия катионов калия с натрий гидротартратом или винной кислотой, необходимо соблюдать следующее условие: реакцию вести на холоду и в нейтральной среде. Если при этом оказывается, что среда, в которой необходимо обнаружить ионы калия, кислая, ее нейтрализуют натрий гидроксидом (по лакмусу), если же щелочная — нейтрализуют кислотой (лучше уксусной).

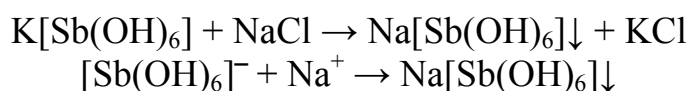
Предел обнаружения калия — 1,2 мг.

Натрий гидротартрат образует осадок и с катионом аммония (NH<sub>4</sub>HC<sub>4</sub>H<sub>4</sub>O<sub>6</sub>), который по свойствам аналогичен KHC<sub>4</sub>H<sub>4</sub>O<sub>6</sub>. Следовательно, ион аммония мешает открытию иона калия указанным реактивом.

**ОПЫТ:** К 4–5 каплям раствора соли калия добавляют такой же объем раствора натрий ацетата и 4–5 капель раствора винной кислоты. Если осадок не выпадает, нужно потереть стеклянной палочкой внутренние стенки пробирки, охлаждая пробирку водой под краном. Трение ускоряет выпадение осадка вследствие образования кристаллизационных центров.

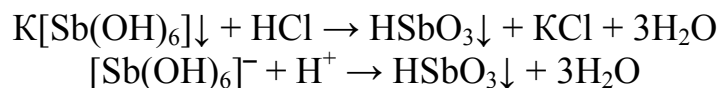
### РЕАКЦИИ КАТИОНА НАТРИЯ (Na<sup>+</sup>)

Калий гексагидроксостибиат (Y) K[Sb(OH)<sub>6</sub>] с катионом натрия в нейтральных и слабощелочных растворах образует белый кристаллический осадок Na[Sb(OH)<sub>6</sub>]:



С повышением температуры растворимость Na[Sb(OH)<sub>6</sub>] значительно увеличивается. В разбавленных щелочах этот осадок не растворяется.

С минеральными кислотами калий гексагидроксостибиат (Y) вступает в химическое взаимодействие с образованием ортосурьмяной кислоты, которая тотчас же разлагается с выделением метасурьмяной кислоты в виде аморфного осадка:



Следовательно, в кислой среде катионы натрия открывать калий гексагидроксостибиатом (Y) нельзя, так как в этой среде образуется осадок, даже в отсутствии ионов натрия.

Катионы всех остальных аналитических групп (за исключением  $\text{Ag}^+$ ,  $\text{Ni}^{2+}$  и  $\text{Co}^{2+}$ ) в той или иной степени с калий гексагидроксостибиатом (Y) также образуют осадок: или в виде соответствующей соли ортосурьмяной кислоты, или же в виде  $\text{HSbO}_3$  за счет гидролиза их солей и создания тем самым кислой среды раствора.

Таким образом, при открытии катионов натрия калий гексагидроксостибиатом (Y) должны соблюдаться следующие условия:

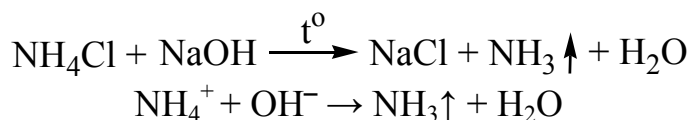
- а) концентрация ионов натрия должна быть достаточно велика;
- б) производить эту реакцию следует на холоду;
- в) анализируемый раствор должен быть нейтральным или слабощелочным, но ни в коем случае не кислым;
- г) в нем должны отсутствовать почти все остальные катионы (за исключением  $\text{Ag}^+$ ,  $\text{Ni}^{2+}$ ,  $\text{Co}^{2+}$ ); наличие даже следовых количеств  $\text{NH}_4^+$  разлагают  $\text{K}[\text{Sb}(\text{OH})_6]$  с выделением белого аморфного осадка  $\text{HSbO}_3$ , который можно принять за осадок  $\text{Na}[\text{Sb}(\text{OH})_6]$ .

д) следует перемешать содержимое пробирки стеклянной палочкой и слегка потереть ею о стенки пробирки (для создания кристаллизационных центров).

**ОПЫТ:** К 4–5 каплям раствора соли натрия добавляют 4–5 капель раствора калий гексагидроксостибиата (Y). Наблюдают образование осадка.

## РЕАКЦИИ КАТИОНА АММОНИЯ ( $\text{NH}_4^+$ )

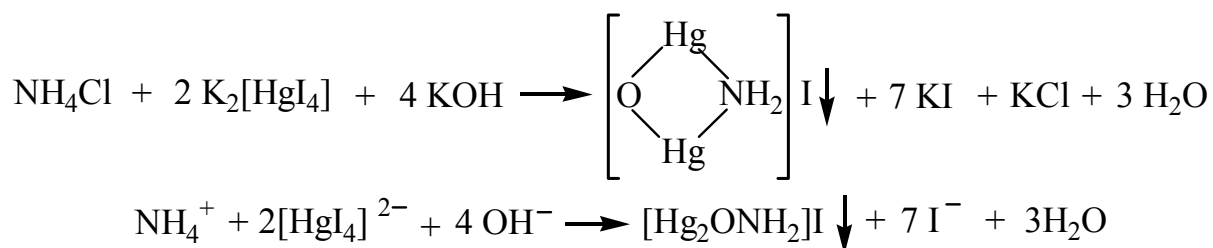
1. Растворы щелочей (NaOH или KOH) выделяют из растворов солей аммония при нагревании газообразный аммиак:



Эта реакция очень специфична. Предел обнаружения аммония 0,2 мкг.

**ОПЫТ:** К 3–4 каплям раствора аммонийной соли добавляют 5–6 капель раствора щелочи и слегка нагревают. Выделение аммиака узнают по запаху или посинению смоченной водой универсальной индикаторной бумаги, которую следует держать над пробиркой, не касаясь ее стенок.

2. Реактив Несслера ( $\text{K}_2[\text{HgI}_4] + \text{KOH}$ ) образует с ионами аммония характерный красно-бурый осадок оксидимеркураммоний иодида:



Реакция чувствительна и специфична. Предел обнаружения аммония 0,15 мг. Однако нужно иметь в виду, что реактив Несслера в своем составе содержит щелочь (KOH); большинство же катионов со щелочами дают нерастворимые в воде основания и многие из них окрашены (например, железа (III) гидроксид — красно-бурого цвета).

**ОПЫТ:** К 2–3 каплям разбавленного раствора соли аммония добавляют 5–6 капель реактива Несслера и наблюдают выпадение осадка. Реакцию следует проводить с некоторым избытком реактива Несслера, так как в избытке солей аммония осадок растворяется и не выпадает.

3. Для удаления иона аммония из анализируемого раствора используют летучесть солей аммония при нагревании. Если соль — аммоний хлорид, реакция идет по следующей схеме:



**ОПЫТ:** 10–15 капель анализируемого раствора помещают в фарфоровую чашку или тигель, выпаривают досуха и сухой остаток прокалывают до прекращения выделения белого дыма. Когда перестает выделяться дым, чашку охлаждают и снова растворяют остаток в дистиллированной воде. Выпаривание и прокалывание повторяют 5–7 раз.

Проверяют полноту удаления солей аммония обработкой сухого остатка щелочью при нагревании на часовом стекле.

## КОНТРОЛЬНО-АНАЛИТИЧЕСКАЯ ЗАДАЧА

Провести систематический анализ раствора, содержащего смесь катионов первой аналитической группы в соответствии со схемой 1.

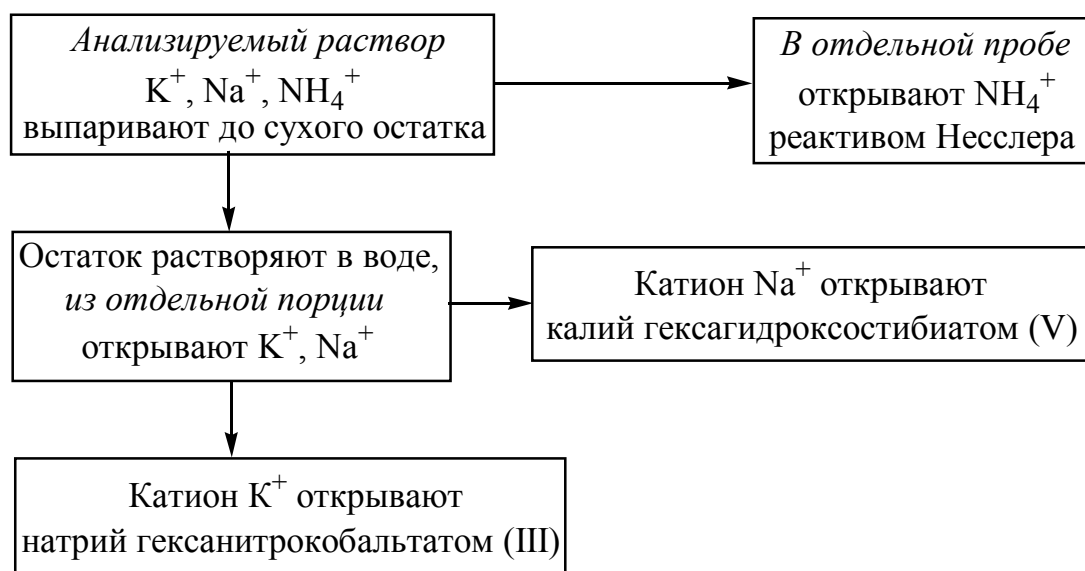
**ФОРМА ОТЧЕТА:**

1. Представить описание специфических реакций катионов ( $\text{K}^+$ ,  $\text{Na}^+$ ,  $\text{NH}_4^+$ ) первой аналитической группы, которое должно включать:

- уравнения реакций в молекулярной и молекулярно-ионной формах;
- условия проведения реакций;
- результаты наблюдения (аналитические эффекты реакций).

2. Оформить контрольно-аналитическую задачу по следующему плану:
- а) схема систематического анализа;
  - б) уравнения проведенных аналитических реакций и их аналитические эффекты;
  - в) результаты выполненного анализа.

Схема 1 — Систематический ход анализа смеси катионов I аналитической группы



#### ВОПРОСЫ ДЛЯ САМОКОНТРОЛЯ ЗНАНИЙ:

- 1) Почему NH<sub>4</sub><sup>+</sup> рассматривают с группой s-элементов?
- 2) Что обуславливает отсутствие группового реактива у катионов I аналитической группы?
- 3) Какими реакциями обнаруживают K<sup>+</sup>, Na<sup>+</sup>, NH<sub>4</sub><sup>+</sup>?
- 4) Почему нельзя проводить обнаружение иона K<sup>+</sup> с помощью натрий гексанитрокобальтата (III) в щелочной и сильно кислой средах?
- 5) В какой среде целесообразно проводить обнаружение иона Na<sup>+</sup> с помощью калий гексагидроксостибиата (V)?
- 6) Как можно обнаружить при совместном присутствии ионы K<sup>+</sup> и NH<sub>4</sub><sup>+</sup>, K<sup>+</sup> и Na<sup>+</sup>?
- 7) Как можно обнаружить при совместном присутствии K<sup>+</sup>, Na<sup>+</sup> и NH<sub>4</sub><sup>+</sup>?
- 8) Какое применение находят в медицине соли K<sup>+</sup>, Na<sup>+</sup>, NH<sub>4</sub><sup>+</sup>?

## 1.2. Качественный анализ катионов II аналитической группы

### Реакции обнаружения катионов II аналитической группы

#### ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА ГРУППЫ

Из солей этих катионов хорошо растворимыми в воде являются лишь нитраты. Оксиды и гидроксиды трудно растворимы. Серебро (I) гидроксид неустойчив: в момент образования большая часть молекул разлагается по схеме:



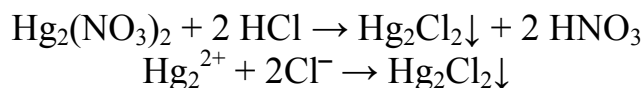
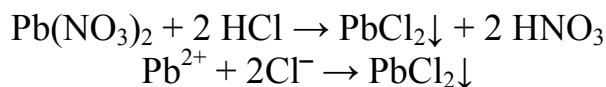
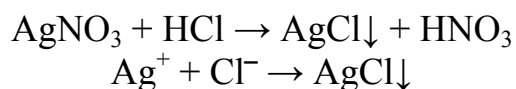
Серебро (I) гидроксид — сильное основание, поэтому его растворимые соли (например, нитрат) гидролизу практически не подвергаются, являясь солями сильного основания и сильной кислоты.

Свинец (II) гидроксид — слабое основание, проявляющее амфотерные свойства. Отсюда следует, что свинец (II) нитрат гидролизу подвергается, и раствор этой соли имеет кислую реакцию.

Соляная кислота с ионами серебра, свинца, ртути (I) образует трудно растворимые осадки хлоридов. Так как остальные катионы, изучаемые нами, не дают нерастворимых хлоридов, соляная кислота может быть использована в качестве группового реактива на катионы II группы.

### ДЕЙСТВИЕ ГРУППОВОГО РЕАКТИВА HCl

Разбавленная соляная кислота дает с катионами II группы белые осадки хлоридов. Свинец (II) хлорид — осадок кристаллический, серебро (I) хлорид — аморфный, ртуть (I) хлорид — похож на суспензию.



**ОПЫТ:** Берут три пробирки, в одну из них вносят 5 капель раствора соли серебра, а в другую такое же количество соли свинца, в третью — соли ртути (I) и прибавляют в каждую из пробирок 1–2 капли 2 н. раствора соляной кислоты. Наблюдают выпадение осадков.

*Работа с осадками:*

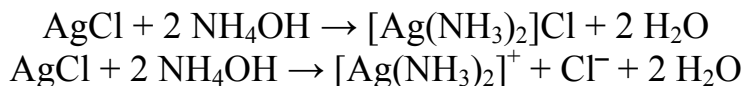
Необходимо внимательно изучить внешний вид и свойства осадков:

*а) осадок свинец (II) хлорида* растворим в горячей воде. Этим свойством пользуются для отделения катиона свинца от катиона серебра (серебро хлорид растворяется в горячей воде незначительно).

Нужно иметь в виду, что свинец (II) хлорид в значительной мере растворим и в холодной воде, и поэтому групповой реактив HCl не полностью осаждает ионы свинца.

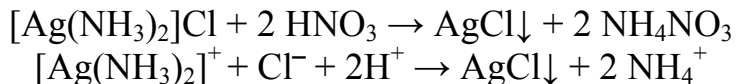
**ОПЫТ:** К осадку свинец (II) хлорида  $\text{PbCl}_2$  добавляют 10–15 капель дистиллированной воды и нагревают до полного его растворения. При охлаждении кристаллы  $\text{PbCl}_2$  снова выпадают.

*б) осадок серебро (I) хлорида* нерастворим в разбавленных кислотах ( $\text{HNO}_3$ ,  $\text{H}_2\text{SO}_4$ ), но растворим в растворе  $\text{NH}_4\text{OH}$  с образованием комплексной соли:

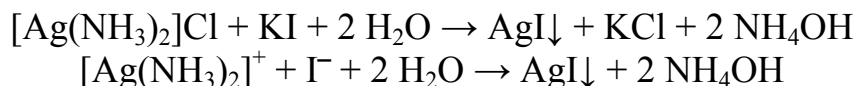


Комплексную соль серебра (аммиакат серебра) можно разрушить:

1) действием азотной кислоты:



2) действием калий иодида (избытком):

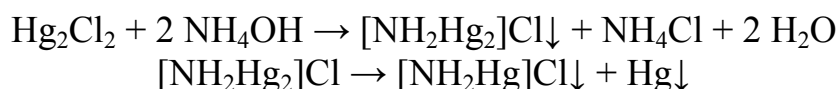


В первом случае выпадает осадок белого цвета, во втором случае — осадок бледно-желтого цвета.

Реакцию растворения хлорида в избытке аммоний гидроксида с последующим разрушением комплексного аммиаката серебра одним из указанных способов используют в качестве реакции обнаружения иона серебра.

**ОПЫТ:** К полученному осадку серебро (I) хлорида прибавляют 2 н. раствор  $\text{NH}_4\text{OH}$  до растворения осадка, затем делят раствор на 2 порции. К одной части прибавляют 2 н. раствор азотной кислоты, а к другой — калий иодид в избытке. Наблюдают выпадение осадков.

в) осадок *ртуть (I) хлорида* с раствором аммиака взаимодействует с образованием димеркураммоний хлорида, который, вследствие чрезвычайной неустойчивости, разлагается на трудно растворимый меркураммоний и металлическую ртуть. Последняя при этом выделяется в мелко раздробленном состоянии, придавая осадку черную окраску:

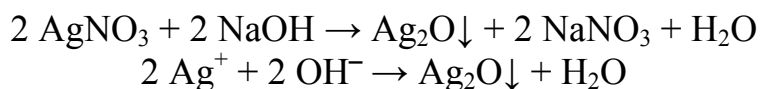


**ОПЫТ:** Осадок *ртуть (I) хлорида*  $\text{Hg}_2\text{Cl}_2$  белого цвета обрабатывают 3 каплями концентрированного раствора аммиака. Полученный осадок приобретает черную окраску. Эта реакция характерна для ионов одновалентной ртути и служит для их качественного обнаружения.

### ДЕЙСТВИЕ РАСТВОРОВ ЩЕЛОЧЕЙ ( $\text{NaOH}$ или $\text{KOH}$ )

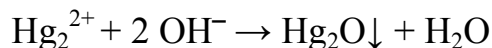
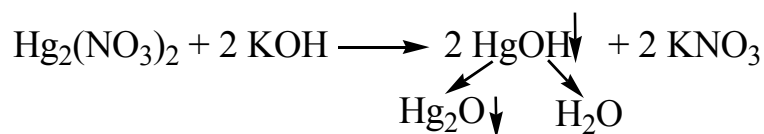
С катионами второй аналитической группы растворы щелочей образуют осадки:

а) ионы серебра — бурый осадок серебро (I) оксида:

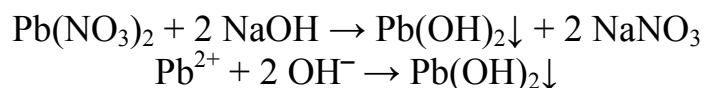


Осадок в избытке щелочи не растворяется.

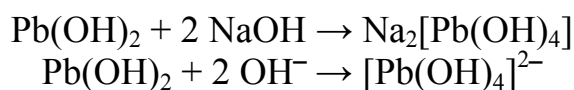
б) ионы ртути (I) — черный осадок ртуть (I) оксида:



в) ионы свинца — белый осадок свинец (II) гидроксида:



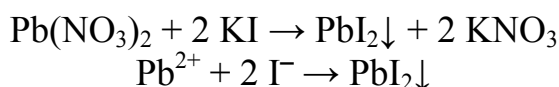
Свинец (II) гидроксид обладает амфотерными свойствами и поэтому в избытке щелочи растворяется с образованием гидроксокомплекса свинца:



**ОПЫТ:** В одну пробирку добавляют 3 капли раствора соли серебра (I), в другую — 3 капли соли свинца (II), в третью — соли ртути (I) и в каждую из пробирок добавляют по 3 капли раствора натрий гидроксида. К выпавшим осадкам добавляют избыток щелочи и убеждаются в нерастворимости серебра (I) и ртути (I) оксида, и в растворимости свинец (II) гидроксида в избытке щелочи.

### РЕАКЦИИ КАТИОНА СВИНЦА ( $\text{Pb}^{2+}$ )

1. Калий иодид KI дает с ионами свинца осадок ярко-желтого цвета:



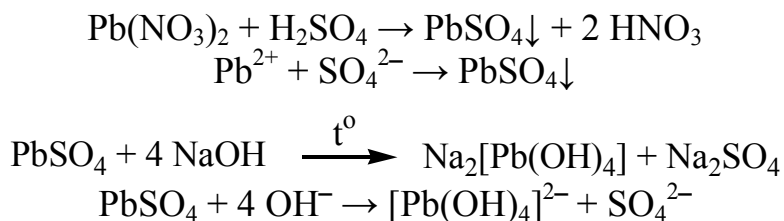
Осадок растворим в горячей воде в присутствии уксусной кислоты. После охлаждения выпадают красивые золотистые кристаллы свинец (II) иодида («золотой дождь»). Предел обнаружения свинца — 100 мкг.

Реакция неселективная:  $\text{Ag}^+$ ,  $\text{Hg}_2^{2+}$ ,  $\text{Cu}^{2+}$ ,  $\text{Fe}^{3+}$  взаимодействуют с KI. Поэтому для обнаружения свинца предварительно выделяют осадок хлоридов свинца (II), серебра (I) и ртути (I). При обработке этого осадка горячей водой растворяется только свинец (II) хлорид. К полученному водному раствору после охлаждения прибавляют калий иодид и наблюдают выпадение желтого осадка.

**ОПЫТ:** К 2–3 каплям раствора соли свинца (II) прибавляют 1–2 капли раствора калий иодида. Наблюдают выпадение осадка. Добавляют 20 капель дистиллированной воды и 8–10 капель уксусной кислоты, кипятят содержимое пробирки до растворения осадка. Дают раствору охладиться. Наблюдают образование блестящих золотистых кристаллов.

Образование таких кристаллов свойственно только свинец (II) иодиду. Поэтому эту реакцию можно использовать для обнаружения ионов свинца в присутствии других катионов.

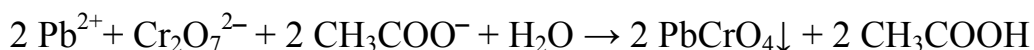
2. Серная кислота и растворимые сульфаты образуют с ионами свинца белый кристаллический осадок свинец (II) сульфата. Осадок растворим при нагревании в щелочах с образованием натрий тетрагидроксоплюмбата (II):



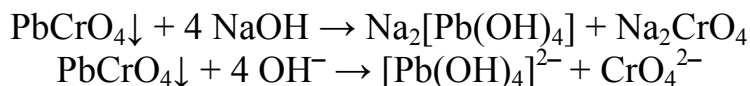
Осадок растворим также в растворе аммоний ацетата при нагревании.

**ОПЫТ:** К 2–3 каплям раствора соли свинца (II) добавляют 1–2 капли 2 н. раствора  $\text{H}_2\text{SO}_4$ . Наблюдают выпадение осадка. Осадок растворяют в избытке  $\text{NaOH}$  при нагревании.

3. При добавлении калий дихромата ( $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ ) или калий хромата ( $\text{K}_2\text{CrO}_4$ ) к нейтральному или уксуснокислому раствору соли свинца образуется осадок ярко-желтого цвета  $\text{PbCrO}_4$ :



Осадок  $\text{PbCrO}_4$  малорастворим в разбавленных  $\text{HNO}_3$  или  $\text{HCl}$ ; практически нерастворим в аммиаке, уксусной кислоте, аммоний ацетате и тарtrate. Растворяется в  $\text{NaOH}$  и концентрированной  $\text{HNO}_3$ . Например:



Эта реакция позволяет отличить  $\text{PbCrO}_4$  от  $\text{BaCrO}_4$ , который не растворяется в  $\text{NaOH}$ .

Предел обнаружения свинца — 20 мкг. Мешают катионы  $\text{Ba}^{2+}$ ,  $\text{Sr}^{2+}$ ,  $\text{Bi}^{3+}$ ,  $\text{Hg}^{2+}$ ,  $\text{Ag}^+$ , образующие с хромат-ионами окрашенные осадки.

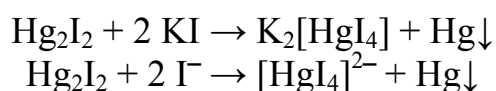
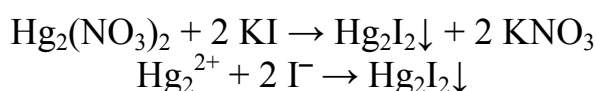
**ОПЫТ:** К 2–3 каплям раствора соли свинца добавляют 2–3 капли  $\text{CH}_3\text{COONa}$  и 2–3 капли  $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ . Наблюдают образование осадка. Центрифугируют, отделяют осадок от раствора и к осадку добавляют 2–3 капли 2 н.  $\text{NaOH}$ . Наблюдают растворение осадка.

### РЕАКЦИИ КАТИОНА РТУТИ (I) ( $\text{Hg}_2^{2+}$ )

1. Наиболее характерной, достаточно чувствительной и специфической реакцией на катионы одновалентной ртути является рассмотренное выше взаимодействие ртуть (I) хлорида с раствором аммиака (образование черного осадка, состоящего из смеси меркураммоний хлорида и металлической ртути). Этой реакцией, как правило, пользуются в аналитических лабораториях для открытия катионов  $\text{Hg}_2^{2+}$ .



2. Характерной реакцией для катионов  $\text{Hg}_2^{2+}$  является также взаимодействие его с калий иодидом, при которой образуется темно-зеленый осадок  $\text{Hg}_2\text{I}_2$ . Однако в присутствии катионов  $\text{Ag}^+$  и  $\text{Pb}^{2+}$  открывать ионы  $\text{Hg}_2^{2+}$  этой реакцией нельзя, так как они с калий иодидом образуют осадки  $\text{AgI}$  и  $\text{PbI}_2$ , желтый цвет которых будет маскировать окраску осадка ртути (I) иодида. Из катионов других групп открытию  $\text{Hg}_2^{2+}$  этой реакцией мешают  $\text{Cu}^{2+}$  и при значительных концентрациях –  $\text{Bi}^{3+}$  и  $\text{Fe}^{3+}$ . При наличии примеси катиона  $\text{Hg}_2^{2+}$  с недостатком  $\text{KI}$  сначала образуется осадок  $\text{HgI}_2$  морковного цвета, а при добавлении избытка калий иодида  $\text{HgI}_2$  растворяется, а в осадок выпадает  $\text{Hg}_2\text{I}_2$  темно-зеленого цвета, растворимый в избытке реактива с образованием черного осадка металлической ртути:

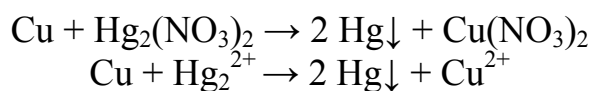


Таким образом, если в растворе отсутствуют катионы  $\text{Ag}^+$ ,  $\text{Pb}^{2+}$ ,  $\text{Cu}^{2+}$  и в значительных концентрациях  $\text{Bi}^{3+}$  и  $\text{Fe}^{3+}$ , то калий иодид будет специфическим реактивом на катионы одновалентной ртути, так как все остальные катионы не будут мешать открытию  $\text{Hg}_2^{2+}$  этим реактивом.

**ОПЫТ:** К 2–3 каплям раствора соли ртути (I) добавляют 6–8 капель раствора  $\text{KI}$ . Наблюдают образование осадка. К осадку добавляют избыток реагента для последующего растворения.

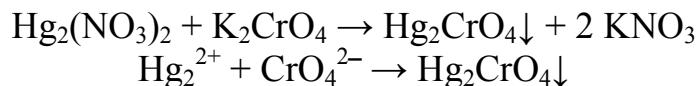
3. Металлическая медь восстанавливает ртуть из ее солей в виде металлической ртути (осадок черного цвета). Эту реакцию рекомендуют проводить капельным методом. При очень малых концентрациях  $\text{Hg}_2^{2+}$  пятно получается светло-серого цвета, так как на поверхности медной пластинки образуется амальгама меди.

Открытию ртути этой реакцией мешают только катионы двухвалентной ртути, дающие аналогичный эффект, и в значительных концентрациях ионы серебра, которые медью также восстанавливаются, образуя под каплей серое пятно металлического серебра. В отсутствии же  $\text{Hg}_2^{2+}$  и больших концентраций  $\text{Ag}^+$  эта реакция является специфической на катионы ртути (I).



**ОПЫТ:** Каплю раствора, содержащего ионы одновалентной ртути, помещают на хорошо очищенную медную пластинку. Через несколько минут на поверхности пластинки (под каплей) образуется темно-серое пятно металлической ртути. Если полученное при этом пятно протереть тканью или бумагой, то оно обретает вид зеркала.

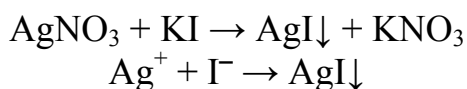
4. Калий хромат (или калий дихромат ( $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ )) дает при нагревании с солями ртути (I) кирпично-красный осадок  $\text{Hg}_2\text{CrO}_4$ , растворимый в азотной кислоте.



**ОПЫТ:** К 2–3 каплям раствора соли ртути (I) добавляют 4–5 капель раствора  $\text{K}_2\text{CrO}_4$ . Наблюдают образование осадка. Проверяют растворимость его в азотной кислоте.

### РЕАКЦИИ КАТИОНА СЕРЕБРА ( $\text{Ag}^+$ )

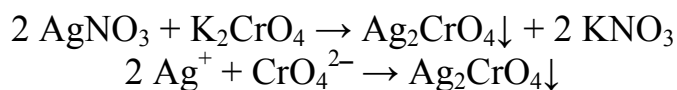
1. Калий иодид KI дает с ионами серебра осадок бледно-желтого цвета:



Осадок нерастворим в растворе аммиака, кислотах. Открытию катиона  $\text{Ag}^+$  данной реакцией мешают катионы  $\text{Hg}_2^{2+}$ ,  $\text{Pb}^{2+}$ ,  $\text{Cu}^{2+}$ ,  $\text{Fe}^{3+}$ .

**ОПЫТ:** К 2–3 каплям раствора соли серебра добавляют 2–3 капли раствора KI. Наблюдают образование осадка.

2. Калий хромат (или калий дихромат ( $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ )) при взаимодействии с солями серебра образует кирпично-красный осадок  $\text{Ag}_2\text{CrO}_4$ , растворимый в азотной кислоте и  $\text{NH}_4\text{OH}$ , но нерастворимый в уксусной кислоте:



**ОПЫТ:** К 2–3 каплям раствора соли серебра добавляют 4–5 капель раствора калий хромата. Наблюдают выпадение осадка. Проверяют растворимость полученного осадка в азотной кислоте и в аммоний гидроксиде.

### КОНТРОЛЬНО-АНАЛИТИЧЕСКАЯ ЗАДАЧА

Провести систематический анализ раствора, содержащего смесь катионов второй аналитической группы в соответствии со схемой 2.

#### ФОРМА ОТЧЕТА:

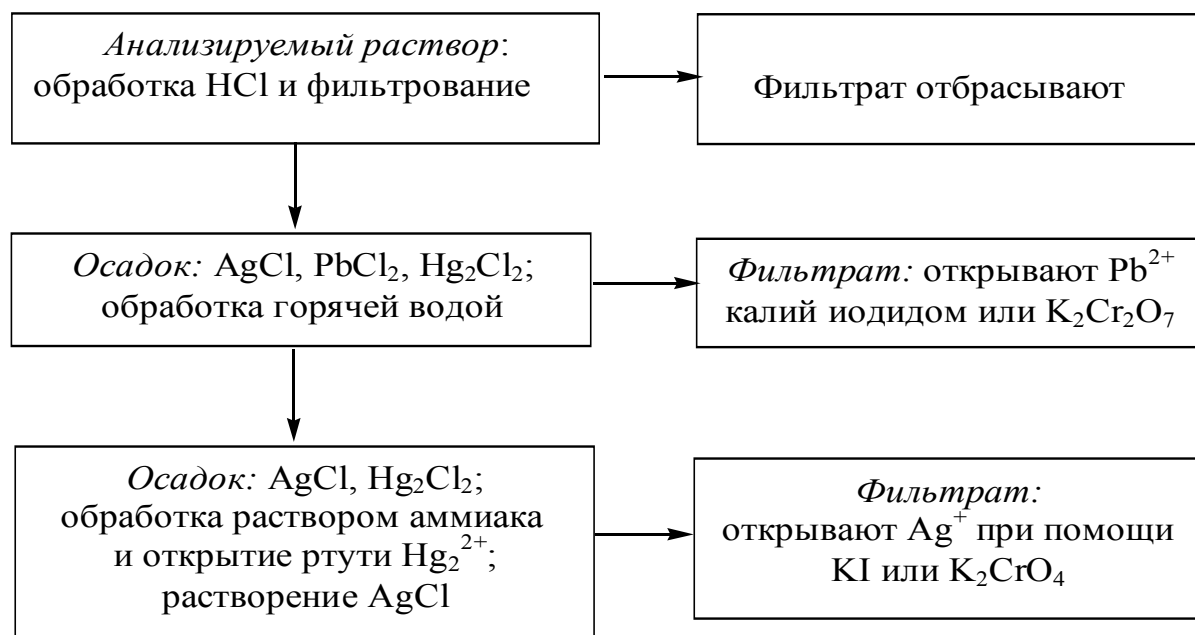
1. Представить описание специфических реакций катионов второй ( $\text{Ag}^+$ ,  $\text{Pb}^{2+}$ ,  $\text{Hg}_2^{2+}$ ) аналитической группы, которое должно включать:

- а) уравнения реакций в молекулярной и молекулярно-ионной формах;
- б) условия проведения реакций;
- в) результаты наблюдения (аналитические эффекты реакций).

2. Оформить контрольно-аналитическую задачу по следующему плану:

- а) схема систематического анализа;
- б) уравнения проведенных аналитических реакций в молекулярной и молекулярно-ионной формах с указанием их аналитических эффектов;
- в) результаты выполненного анализа.

Схема 2 — Систематический ход анализа смеси катионов II аналитической группы



#### ВОПРОСЫ ДЛЯ САМОКОНТРОЛЯ ЗНАНИЙ:

- 1) Какие специфические реакции используют для обнаружения катионов Ag<sup>+</sup>, Pb<sup>2+</sup>, Hg<sub>2</sub><sup>2+</sup>?
- 2) Как используется в аналитической химии комплексообразование катионов d-элементов с аммиаком?
- 3) Какой метод лежит в основе систематического анализа смеси катионов второй аналитической группы?
- 4) Вычислить константу диссоциации уксусной кислоты, если степень диссоциации 0,1 н. раствора ее равна 1,35 %.
- 5) Вычислить ионную силу и активность ионов в 0,1 н. растворе NaCl.

#### ПРИМЕРЫ РЕШЕНИЯ ТИПОВЫХ ЗАДАЧ

*Пример 1.* Вычислить ионную силу в 0,01 М растворе калий хлорида.

*Решение:*

1. Схема диссоциации сильного бинарного электролита:



2. Рассчитаем ионную силу раствора:

$$I = \frac{1}{2} \left( C_{M_1} \cdot Z_1^2 + C_{M_2} \cdot Z_2^2 + \dots + C_{M_n} \cdot Z_n^2 \right)$$

$$I = \frac{1}{2} (0,01 \cdot 1^2 + 0,01 \cdot 1^2) = 0,01 \text{ M}$$

*Ответ:* 0,01 М

*Пример 2.* Вычислить степень диссоциации и концентрацию ионов  $\text{NH}_4^+$  и  $\text{OH}^-$  в 0,1 н. растворе аммоний гидроксида, если  $K_b(\text{NH}_4\text{OH}) = 1,8 \cdot 10^{-5}$ .

*Решение:*

1. Схема диссоциации слабого бинарного электролита:



2. Молярная концентрация 0,1 н. раствора аммоний гидроксида равна 0,1 моль/л. Подставим значения  $K_b$  и  $C_M$  в уравнение закона разбавления Оствальда и сделаем расчет:

$$\alpha = \sqrt{\frac{K_b}{C_M}} = \sqrt{\frac{1,8 \cdot 10^{-5}}{0,1}} = 1,34 \cdot 10^{-2} = 1,34 \%$$

3. Рассчитываем концентрацию ионов в растворе слабого бинарного электролита в соответствии со схемой диссоциации:

$$[\text{NH}_4^+] = [\text{OH}^-] = C_M \cdot \alpha = 0,1 \cdot 1,34 \cdot 10^{-2} = 1,34 \cdot 10^{-3} \text{ (моль/л)}$$

*Ответ:* 1,34 %;  
 $1,34 \cdot 10^{-3}$  моль/л

### 1.3. Качественный анализ катионов III аналитической группы

*Реакции обнаружения катионов III аналитической группы*

#### ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА ГРУППЫ

Гидроксиды бария, кальция, стронция являются сильными основаниями, поэтому их растворимые соли, образованные сильными кислотами, гидролизу не подвергаются.

Хорошо растворимыми солями этих катионов являются хлориды, нитраты, ацетаты.

Карбонаты, сульфаты, хроматы, оксалаты и фосфаты — трудно растворимые.

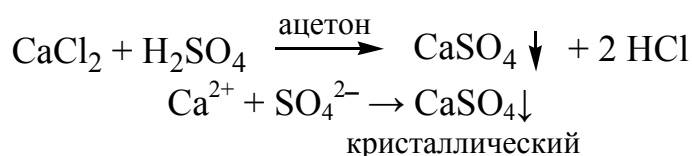
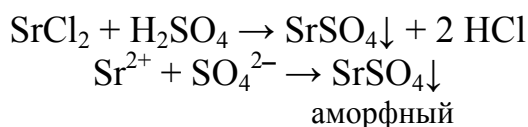
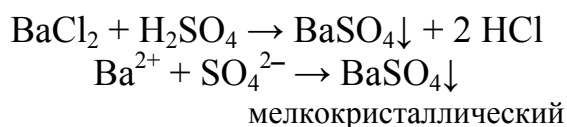
Групповым реактивом на катионы III группы является разбавленная серная кислота.

#### ДЕЙСТВИЕ ГРУППОВОГО РЕАКТИВА $\text{H}_2\text{SO}_4$

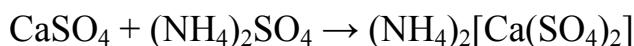
Разбавленная серная кислота с катионами кальция, бария, стронция образует белые осадки сульфатов. Эти осадки практически нерастворимы в воде, в щелочах и кислотах, но значения их констант растворимости сильно отличаются. Так,  $K_s(\text{BaSO}_4) = 1 \cdot 10^{-10}$ ;  $K_s(\text{CaSO}_4) = 2,5 \cdot 10^{-5}$ ;  $K_s(\text{SrSO}_4) = 2,8 \cdot 10^{-7}$ .

Из этого следует, что при действии серной кислоты на разбавленные растворы солей катионов данной группы, барий сульфат выпадает мгновенно.

венно, стронций сульфат — постепенно, кальций же сульфат образуется только при нагревании очень медленно, так как произведение концентраций ионов кальция и сульфат-ионов не достигает величины константы растворимости кальций сульфата (для понижения растворимости  $\text{CaSO}_4$  необходимо добавить ацетон или спирт).



В отличие от  $\text{BaSO}_4$  и  $\text{SrSO}_4$  растворимость кальций сульфата в значительной степени повышается в присутствии аммоний сульфата. При этом образуется очень неустойчивая комплексная соль состава  $(\text{NH}_4)_2[\text{Ca}(\text{SO}_4)_2]$ :



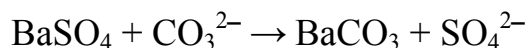
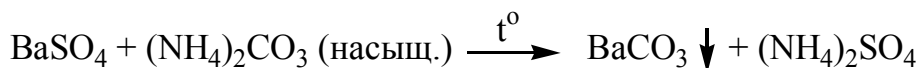
Отсюда следует, что если осаждение смеси катионов  $\text{Ba}^{2+}$ ,  $\text{Sr}^{2+}$  и  $\text{Ca}^{2+}$  производить не серной кислотой, а избытком раствора  $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ , то осаждения ионов кальция не происходит, однако при нагревании осадок  $\text{CaSO}_4$  образуется быстро.

Предел обнаружения бария — 0,08 мкг, кальция — 1 мкг.

Так как барий и стронций сульфаты не растворяются ни в кислотах, ни в щелочах, а между тем открытие (обнаружение) их ионов нужно проводить из раствора, необходимо уметь переводить барий и стронций сульфаты в соединения, растворимые в кислоте. Этого можно достигнуть, переводя сульфаты в карбонаты.

**ОПЫТ:** Берут три пробирки; в одну из них добавляют 5 капель раствора соли бария, в другую — соли кальция, в третью — соли стронция. В каждую пробирку приливают 1–2 капли 2 н. раствора серной кислоты. Наблюдают образование осадков. Осадок кальций сульфата выпадает только в присутствии спирта или ацетона.

Перевод сульфатов в карбонаты проводят следующим образом: к осадку, например, барий сульфата прибавляют насыщенный раствор натрий карбоната и кипятят, затем центрифугируют и центрифугат отбрасывают. Такую обработку проводят 5–8 раз. После этого осадок растворяют в уксусной кислоте. Если осадок растворяется почти полностью, это говорит о том, что барий сульфат переведен в карбонат.



Превращение  $\text{BaSO}_4$  в  $\text{BaCO}_3$  происходит, если выполняется условие:

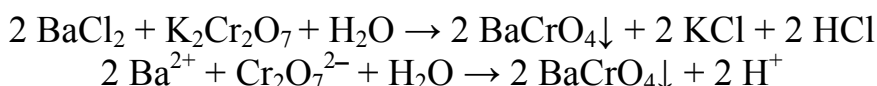
$$\frac{[\text{CO}_3^{2-}]}{[\text{SO}_4^{2-}]} > 50$$

### РЕАКЦИИ КАТИОНА БАРИЯ ( $\text{Ba}^{2+}$ )

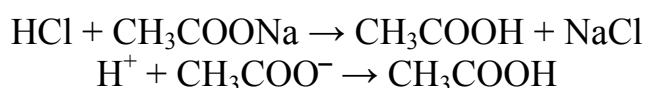
1. Калий дихромат  $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$  образует с ионами бария осадок — барий хромат  $\text{BaCrO}_4$  желтого цвета. Причиной того, что выпадает не дихромат, а барий хромат, является следующее: в растворе  $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$  наряду с ионами  $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$  образуются и ионы  $\text{CrO}_4^{2-}$ :



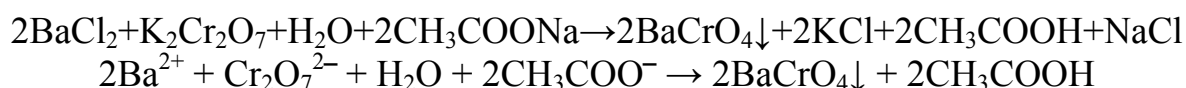
Концентрация ионов  $\text{CrO}_4^{2-}$  достаточна для образования барий хромата ( $K_s(\text{BaCrO}_4) = 1,2 \cdot 10^{-10}$ ). Уравнение данной реакции приведено в общем виде:



Желтый осадок барий хромата растворим в минеральных кислотах ( $\text{HCl}$ ,  $\text{HNO}_3$ ), но нерастворим в уксусной кислоте. Так как осадок  $\text{BaCrO}_4$  растворим в сильных кислотах (кроме серной), а при образовании осадка образуется сильная кислота, то для полного осаждения нужно заменить сильную соляную кислоту уксусной. Для этого добавляют в раствор натрий ацетат.



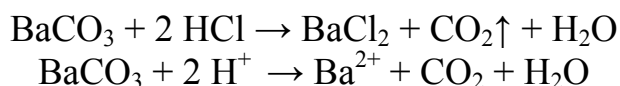
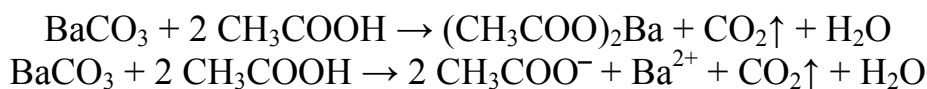
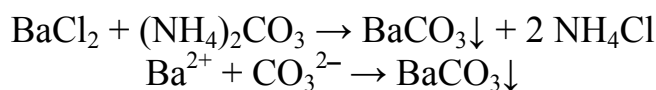
Уравнение реакции осаждения калий дихроматом в этом случае будет следующим:



Предел обнаружения бария — 0,15 мг. Мешают открытию иона  $\text{Ba}^{2+}$  ртуть (I, II), серебро (I), свинец (II), висмут (III) и железо (III), т.к. образуют окрашенные хроматы.  $\text{Ca}$  (II) и  $\text{Sr}$  (II) при  $\text{pH} < 7$  не образуют осадков с  $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$  и не мешают обнаружению ионов бария. Эту реакцию используют для отделения бария от стронция и кальция.

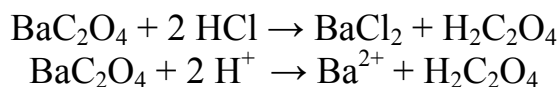
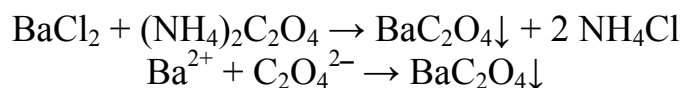
**ОПЫТ:** К 2–3 каплям раствора соли бария добавляют 3–5 капель натрий ацетата и 1–2 капли калий дихромата. Наблюдают образование осадка. Для ускорения образования осадка пробирку нагревают на водяной бане.

2. Аммоний карбонат  $(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$  с солями бария образует аморфный белый осадок  $\text{BaCO}_3$ , который постепенно переходит в кристаллический. Осадок барий карбоната легко растворяется в соляной, азотной и уксусной кислотах:



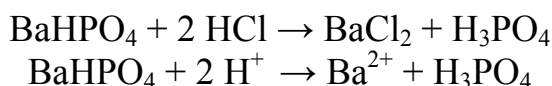
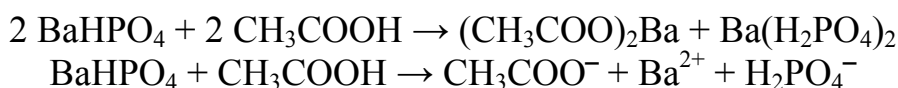
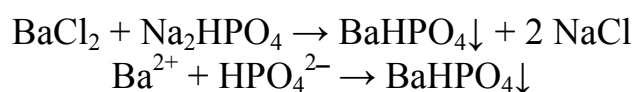
**ОПЫТ:** К 2–3 каплям раствора соли бария добавляют 3–4 капли раствора  $(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$ . Наблюдают образование осадка. Проверяют растворимость полученного осадка в уксусной и соляной кислотах.

3. Аммоний оксалат  $(\text{NH}_4)_2\text{C}_2\text{O}_4$  с ионами бария образует белый кристаллический осадок барий оксалата  $\text{BaC}_2\text{O}_4$ , растворимый в соляной и азотной и нерастворимый в уксусной кислотах.



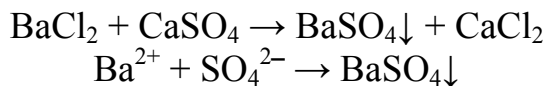
**ОПЫТ:** К 2–3 каплям раствора соли бария добавляют 3–4 капли раствора  $(\text{NH}_4)_2\text{C}_2\text{O}_4$ . Наблюдают образование осадка. Проверяют растворимость полученного осадка в уксусной и соляной кислотах.

4. Натрий гидроортофосфат  $\text{Na}_2\text{HPO}_4$  образует с солями бария белый аморфный осадок барий гидроортофосфата  $\text{BaHPO}_4$ , растворимый в минеральных и уксусной кислотах:



**ОПЫТ:** К 2–3 каплям раствора соли бария добавляют 3–4 капли раствора  $\text{Na}_2\text{HPO}_4$ . Наблюдают образование осадка. Проверяют растворимость полученного осадка в уксусной и соляной кислотах.

5. Насыщенный раствор гипса  $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  (гипсовая вода) образует с ионами  $\text{Ba}^{2+}$  белый мелкокристаллический осадок барий сульфата, нерастворимый в минеральных кислотах:

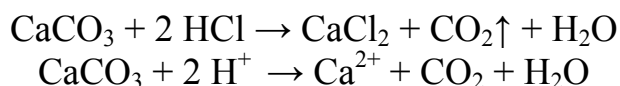
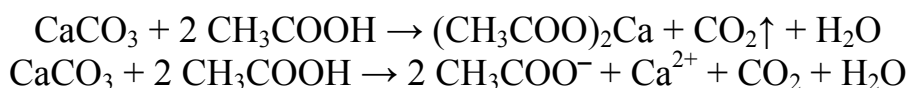
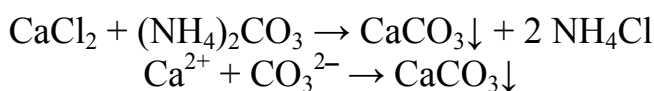


Реакция служит для обнаружения  $\text{Ba}^{2+}$  только в отсутствии  $\text{Sr}^{2+}$ , который с гипсовой водой дает аморфный осадок стронций сульфата, появляющийся не сразу, т.к. растворимость  $\text{SrSO}_4$  больше растворимости  $\text{BaSO}_4$  ( $K_s(\text{SrSO}_4) = 2,8 \cdot 10^{-7}$ ;  $K_s(\text{BaSO}_4) = 1,1 \cdot 10^{-10}$ ).

**ОПЫТ:** К 2–3 каплям раствора соли бария добавляют 2–3 капли раствора гипсовой воды. Наблюдают мгновенное образование осадка.

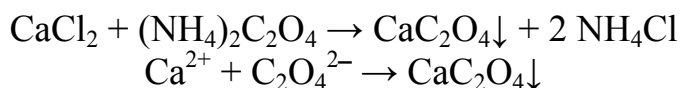
### РЕАКЦИИ КАТИОНА КАЛЬЦИЯ ( $\text{Ca}^{2+}$ )

1. Аммоний карбонат  $(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$  с солями кальция образует белый кристаллический осадок  $\text{CaCO}_3$ , легко растворяющийся в соляной и уксусной кислотах:

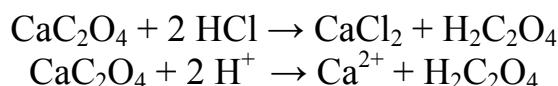


**ОПЫТ:** К 2–3 каплям раствора соли кальция добавляют 3–4 капли раствора  $(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$ . Наблюдают образование осадка. Проверяют растворимость полученного осадка в уксусной и соляной кислотах.

2. Аммоний оксалат  $(\text{NH}_4)_2\text{C}_2\text{O}_4$  с ионами кальция образует белый кристаллический осадок кальций оксалата.



Осадок не растворяется в уксусной кислоте, но растворяется в минеральных кислотах ( $\text{HCl}$ ,  $\text{HNO}_3$ ):



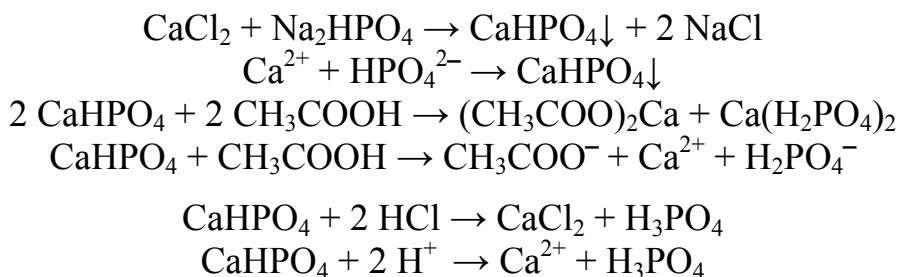
Предел обнаружения кальция этой реакцией 20 мкг.

Ионы бария и стронция дают с аммоний оксалатом тоже белый кристаллический осадок. Из этого следует, что обнаружить ион кальция с помощью оксалат-иона можно лишь в отсутствии ионов бария и стронция.

**ОПЫТ:** К 2–3 каплям раствора соли кальция добавляют 2–3 капли раствора аммоний оксалата. Наблюдают образование осадка. Проверяют растворимость полученного осадка в уксусной и соляной кислотах.

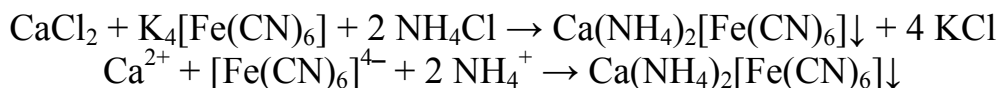
3. Натрий гидроортофосфат  $\text{Na}_2\text{HPO}_4$  образует с солями кальция белый аморфный осадок  $\text{CaHPO}_4$ , растворимый в минеральных и уксусной кислотах:





**ОПЫТ:** К 2–3 каплям раствора соли кальция добавляют 3–4 капли раствора  $\text{Na}_2\text{HPO}_4$ . Наблюдают образование осадка. Проверяют растворимость полученного осадка в уксусной и соляной кислотах.

4. Калий гексацианоферрат (II)  $\text{K}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6]$  в присутствии катионов аммония образует при нагревании белый кристаллический осадок двойной соли кальций-аммоний гексацианоферрата (II).

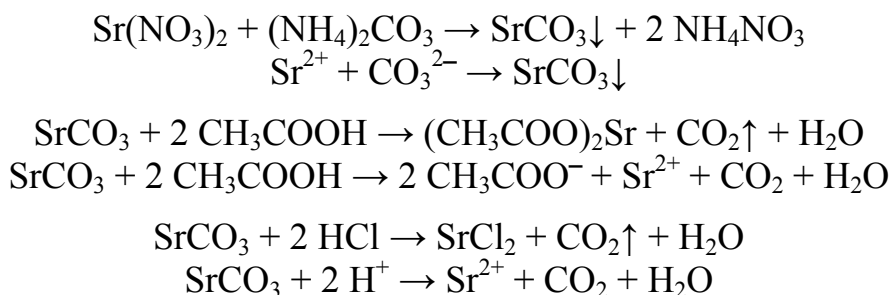


Однако указанная реакция недостаточно чувствительна, предел обнаружения кальция 50 мкг. Кроме того, катионы бария (при их высокой концентрации) и стронция с калий гексацианоферратом (II) образуют аналогичный осадок при условии их длительного нагревания на кипящей бане. Все катионы остальных аналитических групп (за исключением первой) также образуют осадки с этим реактивом. Поэтому указанная реакция для обнаружения  $\text{Ca}^{2+}$  широкого применения в химическом анализе не имеет.

**ОПЫТ:** К 3–5 каплям раствора соли кальция добавляют по 3 капли растворов  $\text{NH}_4\text{Cl}$  и  $\text{NH}_4\text{OH}$ , затем приливают 5–6 капель раствора  $\text{K}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6]$  и нагревают до кипения. Наблюдают образование осадка.

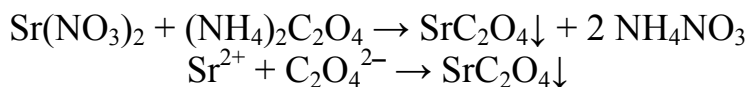
## РЕАКЦИИ КАТИОНА СТРОНЦИЯ ( $\text{Sr}^{2+}$ )

1. Аммоний карбонат  $(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$  при взаимодействии с растворами солей стронция осаждает стронций карбонат в виде белого осадка, растворимого в уксусной, соляной и азотной кислотах:

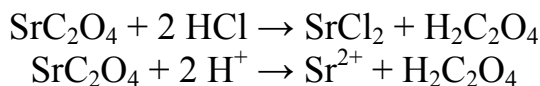


**ОПЫТ:** 2–3 капли раствора соли стронция помещают в пробирку и прибавляют 2–3 капли раствора  $(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$ . Наблюдают образование осадка. Проверяют растворимость полученного осадка в уксусной и соляной кислотах.

2. Аммоний оксалат  $(\text{NH}_4)_2\text{C}_2\text{O}_4$  с ионами стронция образует белый мелкокристаллический осадок стронций оксалата:

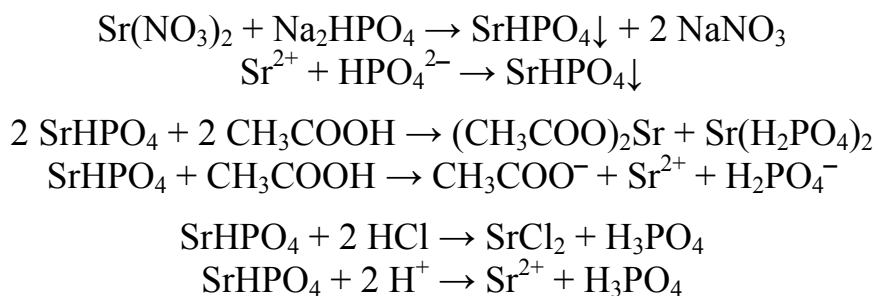


Осадок не растворяется в уксусной кислоте, но растворяется в минеральных кислотах ( $\text{HCl}$ ,  $\text{HNO}_3$ ):



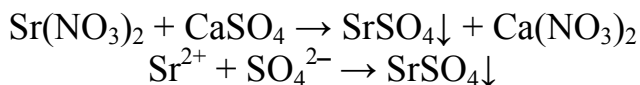
**ОПЫТ:** К 2–3 каплям раствора соли стронция добавляют 2–3 капли раствора аммоний оксалата. Наблюдают образование осадка. Проверяют растворимость полученного осадка в уксусной и соляной кислотах.

3. Натрий гидроортофосфат  $\text{Na}_2\text{HPO}_4$  образует с солями стронция белый аморфный осадок стронций гидроортофосфат  $\text{SrHPO}_4$ , растворимый в минеральных и уксусной кислотах:



**ОПЫТ:** К 2–3 каплям раствора соли стронция добавляют 3–4 капли раствора  $\text{Na}_2\text{HPO}_4$ . Наблюдают образование осадка. Проверяют растворимость полученного осадка в уксусной и соляной кислотах.

4. Насыщенный раствор гипса  $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  (гипсовая вода) образует с ионами  $\text{Sr}^{2+}$  белый осадок стронций сульфата:



Однако при действии гипсовой воды ион стронция дает не обильный осадок, а незначительное помутнение, появляющееся не сразу из-за образования пересыщенного раствора. Нагревание раствора ускоряет образование осадка.

Реакция служит для обнаружения  $\text{Sr}^{2+}$  только в отсутствии  $\text{Ba}^{2+}$ , который с гипсовой водой дает осадок барий сульфата, появляющийся сразу, т.к. растворимость  $\text{BaSO}_4$  меньше растворимости  $\text{SrSO}_4$  ( $K_s(\text{SrSO}_4) = 2,8 \cdot 10^{-7}$ ;  $K_s(\text{BaSO}_4) = 1,1 \cdot 10^{-10}$ ).

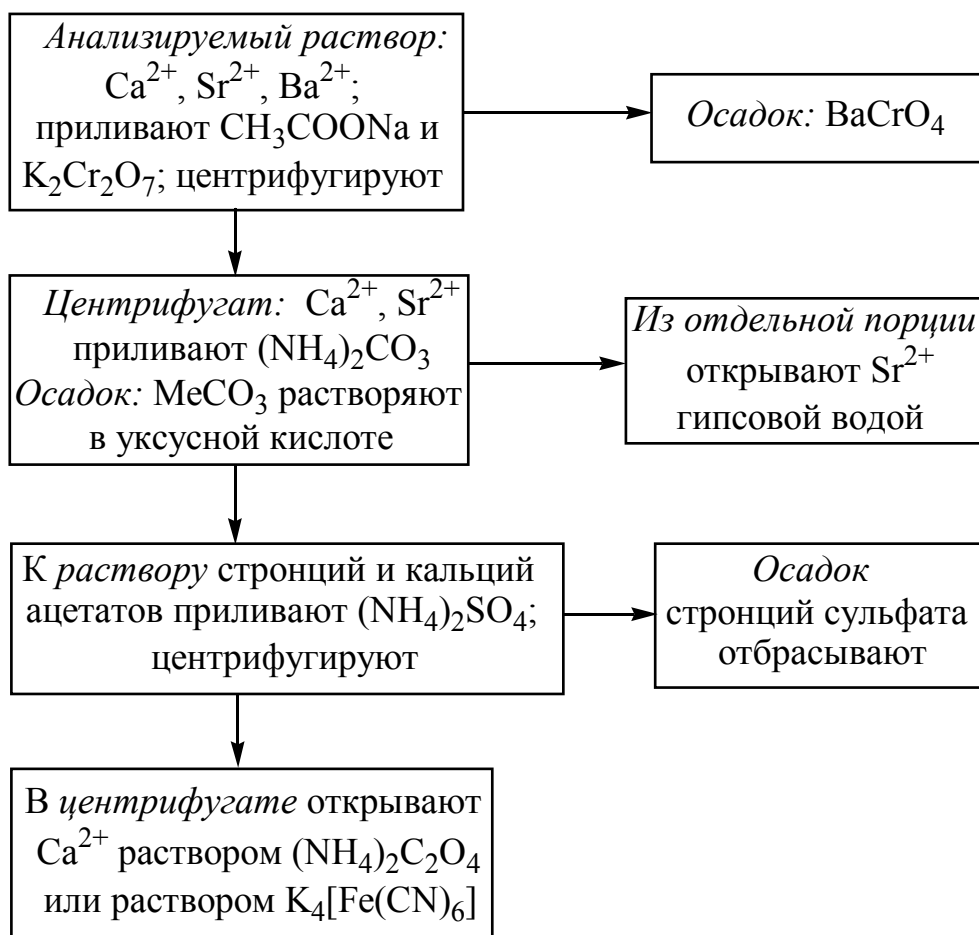
Гипсовая вода не образует осадков с растворами солей кальция ни на холоду, ни при нагревании. Этим ион  $\text{Ca}^{2+}$  отличается от ионов  $\text{Ba}^{2+}$  и  $\text{Sr}^{2+}$ .

**ОПЫТ:** К 2–3 каплям раствора соли стронция добавляют 2–3 капли раствора гипсовой воды. Раствор нагревают на водяной бане и наблюдают постепенное образование осадка.

## КОНТРОЛЬНО-АНАЛИТИЧЕСКАЯ ЗАДАЧА

Провести систематический анализ раствора, содержащего смесь катионов третьей аналитической группы в соответствии со схемой 3.

Схема 3 — Систематический ход анализа смеси катионов III аналитической группы



### ФОРМА ОТЧЕТА:

1. Представить описания специфических реакций катионов третьей аналитической группы:  $\text{Ca}^{2+}$ ,  $\text{Sr}^{2+}$ ,  $\text{Ba}^{2+}$ , которые должны включать:

- уравнения реакций в молекулярной и молекулярно-ионной формах;
- условия проведения реакций;
- результаты наблюдения (аналитические эффекты реакций).

2. Оформить контрольно-аналитическую задачу по следующему плану:

- схема систематического анализа;
- уравнения проведенных аналитических реакций и их аналитические эффекты;
- результаты выполненного анализа.

### ВОПРОСЫ ДЛЯ САМОКОНТРОЛЯ ЗНАНИЙ:

1. Какое применение находят в медицине соли  $\text{Ca}^{2+}$ ,  $\text{Sr}^{2+}$ ,  $\text{Ba}^{2+}$ ?
2. Какими реакциями обнаруживают  $\text{Ca}^{2+}$ ,  $\text{Sr}^{2+}$ ,  $\text{Ba}^{2+}$ ?
3. Как можно обнаружить при совместном присутствии  $\text{Ca}^{2+}$ ,  $\text{Sr}^{2+}$ ,  $\text{Ba}^{2+}$ ?
4. Можно ли обнаружить  $\text{Ba}^{2+}$  в присутствии  $\text{Ca}^{2+}$  и  $\text{Sr}^{2+}$  реакцией с серной кислотой?
5. Можно ли обнаружить  $\text{Ba}^{2+}$  в присутствии  $\text{Ca}^{2+}$  и  $\text{Sr}^{2+}$  реакцией с  $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ ?
6. Рассчитайте pH 0,01 М раствора муравьиной кислоты ( $K_a = 2,2 \cdot 10^{-4}$ ).
7. Определите pH в 0,001 М растворе азотной кислоты.

### ПРИМЕРЫ РЕШЕНИЯ ТИПОВЫХ ЗАДАЧ

*Пример 1.* Рассчитать pH раствора сероводородной кислоты с молярной концентрацией 0,050 моль/л ( $K_a = 1,2 \cdot 10^{-7}$ )

*Решение:*

1. Сероводородная кислота — слабый электролит — диссоциирует преимущественно по I ступени:



2. Рассчитываем концентрацию ионов  $\text{H}^+$ :

$$[\text{H}^+] = \sqrt{K_a \cdot C_M} = \sqrt{1,2 \cdot 10^{-7} \cdot 5 \cdot 10^{-2}} = 7,75 \cdot 10^{-5} \text{ моль/л}$$

3. Водородный показатель среды можно рассчитать двумя способами:

*I способ:*  $\text{pH} = -\lg[\text{H}^+] = -\lg 7,75 \cdot 10^{-5} = 5 - \lg 7,75 = 5 - 0,89 = 4,11$

*II способ:*  $\text{pK}_a = -\lg K_a = -\lg 1,2 \cdot 10^{-7} = 7 - \lg 1,2 = 7 - 0,079 = 6,92$

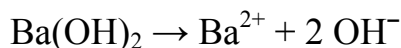
$$\text{pH} = \frac{1}{2} \text{pK}_a - \frac{1}{2} \lg[\text{H}_2\text{S}] = \frac{1}{2} 6,92 - \frac{1}{2} \lg 0,050 = 3,46 + 0,65 = 4,11$$

*Ответ:* 4,11

*Пример 2.* Вычислить pH раствора, содержащего 3,427 г барий гидроксида  $\text{Ba}(\text{OH})_2$  в 1 л.

*Решение:*

1. Барий гидроксид (сильный электролит) диссоциирует полностью:



2. Рассчитываем молярную концентрацию барий гидроксида в растворе:

$$C_M(\text{Ba}(\text{OH})_2) = \frac{m}{M \cdot V} = \frac{3,427}{171 \cdot 1} = 0,02 \text{ М}$$

3. Рассчитываем ионную силу раствора:

$$I = \frac{1}{2}([Ba^{2+}] \cdot 2^2 + [OH^-] \cdot 1^2) = \frac{1}{2}(0,02 \cdot 4 + 0,04 \cdot 1) = 0,06M$$

4. Коэффициент активности ( $\gamma$ ) определяем по ионной силе раствора (Приложение 19). Далее рассчитываем активность ионов:

$$\gamma(OH^-) = 0,56$$

$$a(OH^-) = \gamma \cdot C_M = 0,56 \cdot 0,06 = 0,0336 M$$

5. По полученной активности находим водородный показатель среды:

$$pOH = -\lg a(OH^-) = \lg 0,0336 = 1,47$$

$$pH = 14 - pOH = 14 - 1,47 = 12,53$$

*Ответ:* 12,53

*Пример 3.* Вычислить pOH и pH раствора, содержащего в 1 л 8,5 г аммиака  $NH_3$  и 107 г аммоний хлорида.

*Решение:*

1. Рассчитываем молярную концентрацию компонентов буферного раствора:

$$C_M(NH_3) = \frac{m}{MV} = \frac{8,5}{17 \cdot 1} = 0,5 \text{ моль}$$

$$C_M(NH_4Cl) = \frac{m}{MV} = \frac{107}{53,5 \cdot 1} = 2 \text{ моль}$$

2. По уравнению Гендерсона-Гассельбаха определяем водородный показатель буферного раствора:

$$pH = pK_a \cdot \lg \frac{[к-ты]}{[осн.]} = 9,25 - \lg \frac{2}{0,5} = 8,65$$

3. Так как сумма  $pH + pOH = 14$

то  $pOH = 14 - pH = 14 - 8,65 = 5,35$

*Ответ:* 5,35; 8,65

#### 1.4. Систематический анализ смеси катионов I–III аналитических групп

*Реакции обнаружения смеси катионов I–III аналитических групп*

В медицине большое значение имеет качественное обнаружение катионов I–III аналитических групп, которые входят в состав тканей живых организмов и обуславливают их нормальную физиологическую деятельность.

Систематический ход открытия катионов данных аналитических групп основан на различном отношении их к растворам соляной и серной кислот.

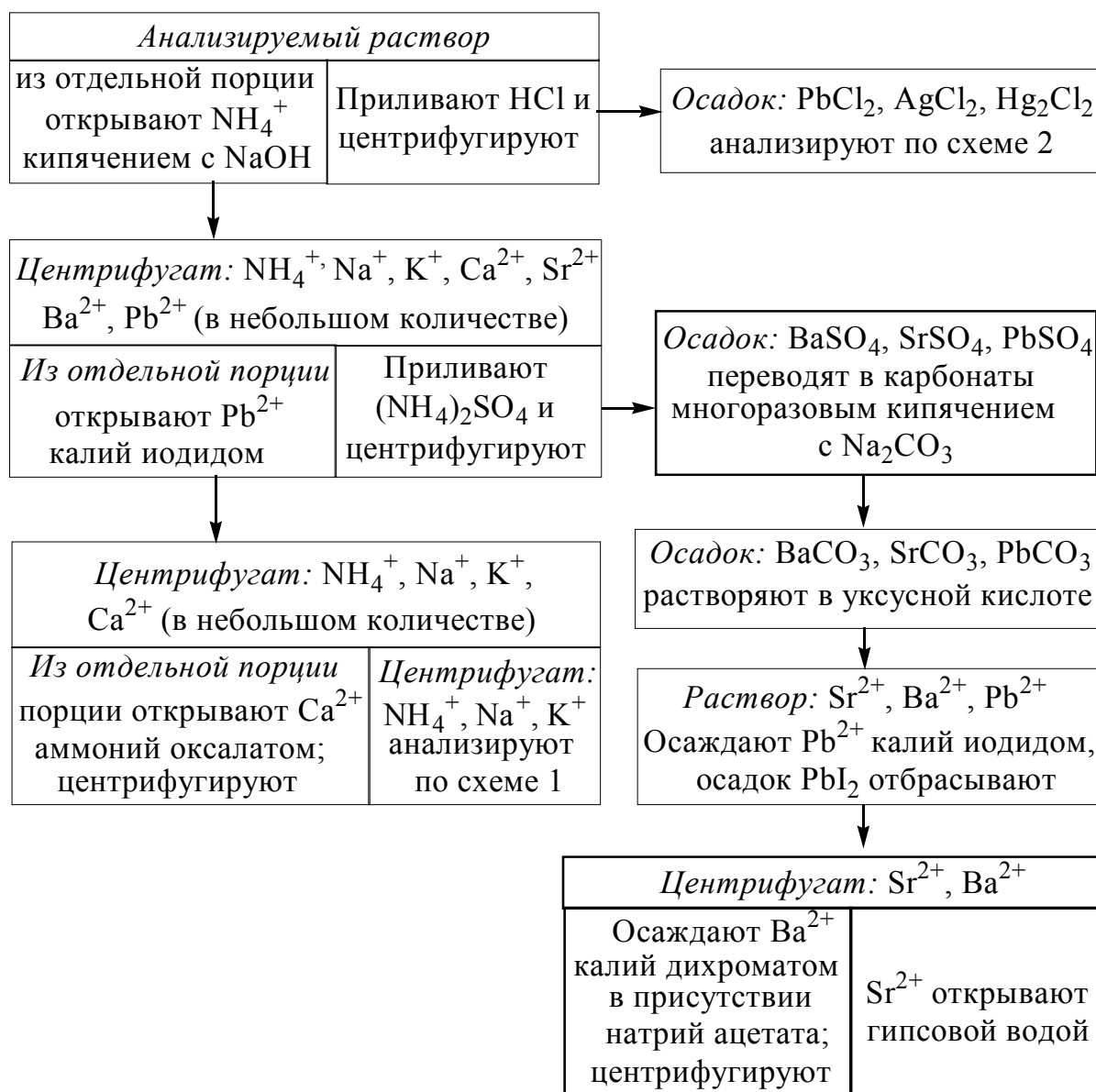
## КОНТРОЛЬНО-АНАЛИТИЧЕСКАЯ ЗАДАЧА

Провести систематический анализ раствора, содержащего смесь катионов I–III аналитических групп, в соответствии со схемой 4.

### ФОРМА ОТЧЕТА:

1. Оформить контрольно-аналитическую задачу по следующему плану:
  - а) схема систематического анализа;
  - б) уравнения проведенных аналитических реакций в молекулярной и молекулярно-ионной формах;
  - в) результаты наблюдений (аналитические эффекты реакций);
  - г) названия полученных продуктов реакций;
  - д) ответ контрольно-аналитической задачи.

Схема 4 — Систематический ход анализа смеси катионов I–III аналитических групп



### ВОПРОСЫ ДЛЯ САМОКОНТРОЛЯ ЗНАНИЙ:

1. При исследовании образца раствора были получены следующие результаты аналитических проб: при добавлении реагента

1) натрий гидроксида NaOH выпадает белый осадок, растворимый в избытке щелочи;

2) соляной кислоты HCl образуется белый осадок, растворимость которого резко возрастает при нагревании;

3) аммоний сульфида  $(\text{NH}_4)_2\text{S}$  и сероводородной воды черный осадок;

4) калий иодида KI образуется желтый осадок, растворяющийся при нагревании.

Какой катион содержится в растворе?

2. При качественном анализе образца раствора получены следующие результаты аналитических проб: исследуемый раствор

1) с раствором аммоний карбоната образует белый осадок, нерастворимый в аммоний хлориде;

2) с раствором калий гексацианоферрата (II)  $\text{K}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6]$  в присутствии аммиачного буферного раствора ( $\text{NH}_4\text{OH} + \text{NH}_4\text{Cl}$ ) выпадает белый осадок, скорость образования которого увеличивается при нагревании;

3) с раствором серной кислоты, калий дихромата и гипсовой водой осадка не образует.

Определите, какой катион содержится в исследуемом растворе, и приведите уравнения выше названных реакций в молекулярной и молекулярно-ионной формах.

3. Рассчитайте pH в 0,001 М растворе уксусной кислоты ( $K_a = 1,8 \cdot 10^{-5}$ ).

4. Рассчитайте активность ионов и водородный показатель pH в 0,1 н. растворе калий гидроксида.

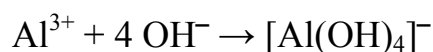
5. Рассчитайте pH смеси 0,1 М раствора  $\text{NH}_3$  и 0,2 М раствора  $\text{NH}_4\text{NO}_3$  ( $\text{p}K_a(\text{NH}_4^+) = 9,25$ ).

### 1.5. Качественный анализ катионов IV аналитической группы

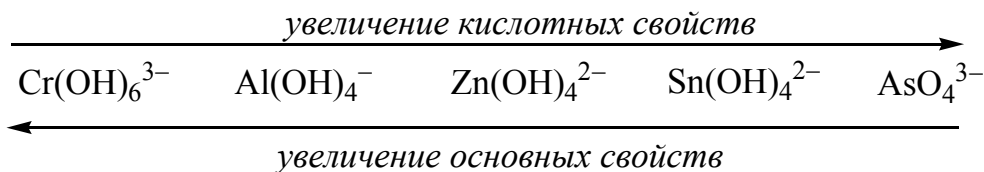
*Реакции обнаружения катионов IV аналитической группы*

#### ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА ГРУППЫ

Для катионов четвертой группы характерным является то, что в щелочной среде они переходят в форму соответствующего кислотного остатка, например:

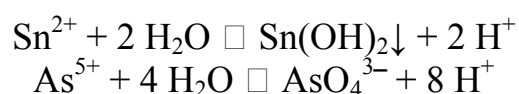


Кислотные и основные свойства этих остатков у элементов, составляющих группу амфотерных гидроксидов, изменяются в следующем порядке:

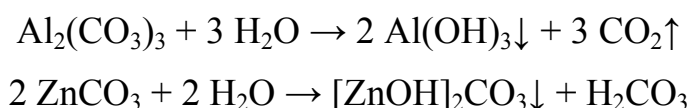


Таким образом, при действии любых щелочей на растворы солей металлов, составляющих катионы этой группы, образующиеся осадки в избытке щелочи легко растворяются. Подобным свойством обладают не только указанные катионы, а также катионы свинца и, в значительной степени, сурьмы. Поэтому избыток щелочи, дающий возможность отделить катионы алюминия, хрома, цинка, олова и мышьяка от катионов остальных аналитических групп (кроме первой и, частично, третьей), является типичным групповым реактивом на эти катионы.

Второй характерной особенностью катионов этой группы является то, что почти все их соли в той или иной степени подвергаются гидролизу. Наиболее полному гидролизу подвергаются соли мышьяка и олова, которые в форме катионов могут находиться только в кислых растворах (главным образом, солянокислых). В нейтральных же растворах олово переходит в осадок соответствующих гидроксидов, а мышьяк — в форму кислотного остатка  $\text{AsO}_3^{3-}$  или, соответственно,  $\text{AsO}_4^{3-}$ :



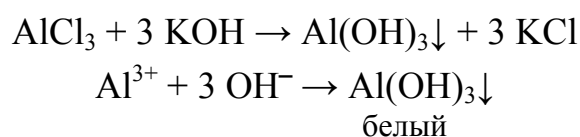
Все соли хрома, алюминия и цинка также, в известной степени, подвергаются гидролизу: водные растворы их хлоридов в той или иной мере являются кислыми, а их карбонаты под действием воды образуют соответствующие гидроксиды или (в случае цинка) переходят в основные соли:



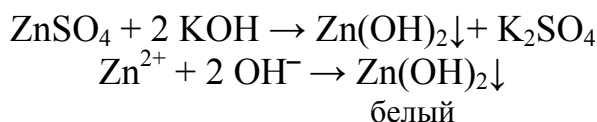
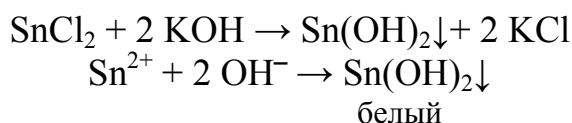
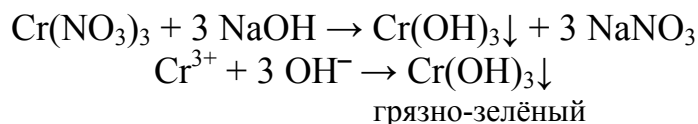
На каждый из катионов четвертой группы имеются специфические реакции или характерные реакции из общепроаналитических.

### ДЕЙСТВИЕ ГРУППОВОГО РЕАКТИВА NaOH

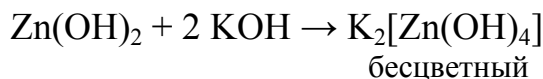
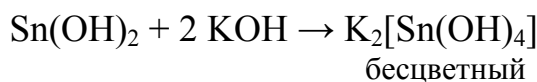
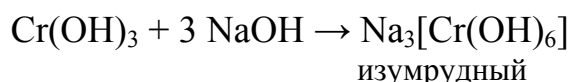
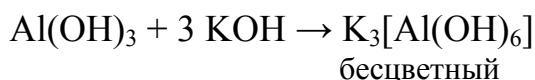
Растворы щелочей со всеми катионами IV группы (за исключением мышьяка) образуют аморфные осадки гидроксидов, которые в избытке щелочи легко растворяются с образованием соответствующих комплексных солей.





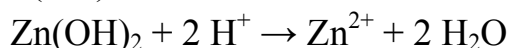
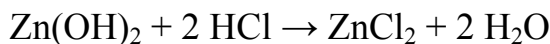
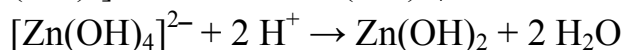
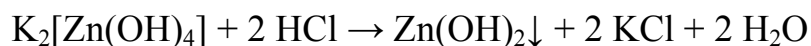


и далее (в избытке щелочи):



Алюминий, цинк и олово гидроксиды белого цвета, а хром (III) гидроксид имеет серо-зеленую окраску.

Под действием кислот происходит разрушение щелочных растворов указанных гидроксидов. При этом образующийся вначале осадок соответствующего гидроксида в избытке кислоты растворяется:

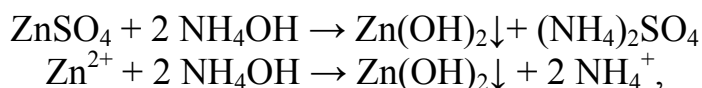
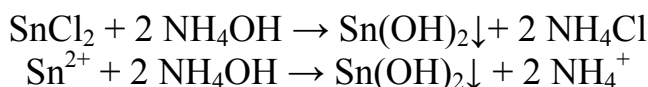
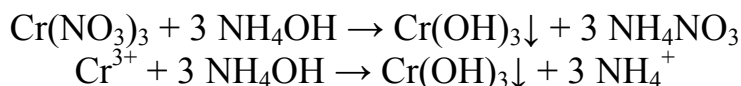
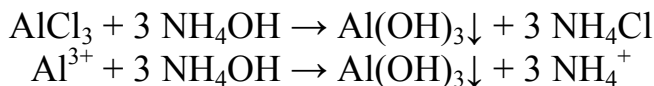


**ОПЫТ:** Берут 4 пробирки с растворами солей катионов  $\text{Al}^{3+}$ ,  $\text{Cr}^{3+}$ ,  $\text{Zn}^{2+}$ ,  $\text{Sn}^{2+}$  (по 5 капель в каждой) и добавляют к ним по 1–2 капли 2 н. раствора NaOH до появления осадка. Проверяют растворимость полученного осадка в соляной кислоте и растворе NaOH. В обоих случаях наблюдают растворение осадка. Во второй пробирке при добавлении избытка щелочи осадок растворился с образованием комплексной соли, которую можно разрушить соляной кислотой.

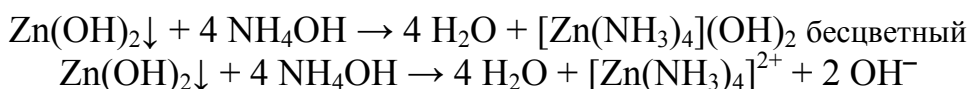
## Общепроаналитические реакции катионов IV группы

### ДЕЙСТВИЕ РАСТВОРА АММИАКА (NH<sub>4</sub>OH)

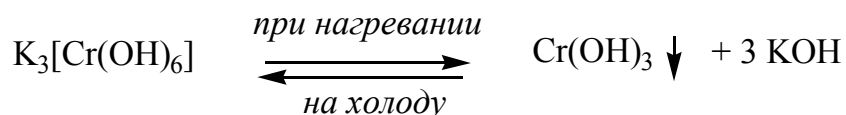
Под действием раствора аммиака катионы алюминия, хрома, цинка и олова также образуют осадки соответствующих гидроксидов:



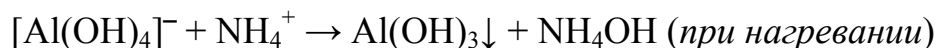
из которых цинк гидроксид, в отличие от остальных, в избытке аммиака растворяется с образованием комплексной соли аммиаката цинка:



Из группы данных гидроксидных соединений хромиты обладают наиболее слабым, а арсениты и арсенаты — наиболее сильными кислотными свойствами. Следовательно, хромиты являются довольно неустойчивыми: при кипячении они легко подвергаются гидролизу с образованием хрома (III) гидроксида даже в слабощелочной среде.



Кислотные свойства  $[\text{Al(OH)}_4]^-$  несколько сильнее, чем  $[\text{Cr(OH)}_6]^{3-}$ . Поэтому алюминаты устойчивее хромитов и при нагревании полностью гидролизуются только в присутствии аммонийных солей:



Цинкаты и, в особенности, станниты, станнаты, арсенаты и арсениты более устойчивы, чем хромиты и алюминаты и из щелочных растворов осадков не образуют ни при каких условиях. Цинкаты, станниты и станнаты гидролизуются, образуя осадки гидроксидов лишь из нейтральных растворов, а арсенаты и арсениты осадка не дают, даже при нейтрализации раствора.

Следует, кроме того, отметить одну отличительную особенность хрома (III) гидроксида, а именно: свойство его соосаждать и соосаждаться вместе с гидроксидами других металлов и, в связи с этим, в присутствии

некоторых катионов (главным образом, цинка, кобальта, никеля) почти полную нерастворимость его в избытке едких щелочей.

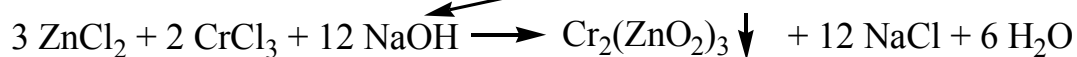
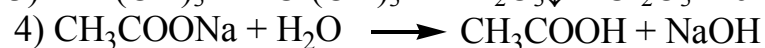
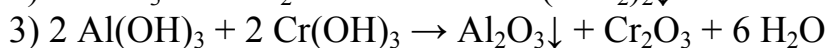
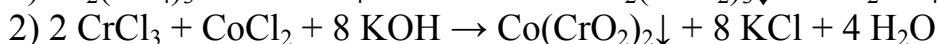
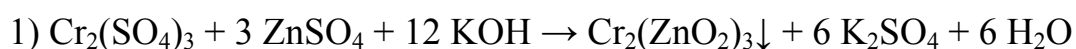
Например:

1) хром (III) гидроксид  $\text{Cr}(\text{OH})_3$  и цинк гидроксид  $\text{Zn}(\text{OH})_2$  порознь очень легко растворяются в разбавленной едкой щелочи; если же катионы хрома и цинка присутствуют совместно, то полученный при действии на них едкой щелочи осадок гидроксидов нерастворим даже в большом избытке осадителя.

2) ни катионы хрома, ни катионы цинка не образуют осадка при действии на них натрий ацетата. Однако если катионы  $\text{Cr}^{3+}$  и  $\text{Zn}^{2+}$  присутствуют в растворе совместно, то при взаимодействии их с натрий ацетатом из раствора немедленно выпадает осадок, почти нерастворимый в едких щелочах; аналогичное явление наблюдается при сочетаниях  $\text{Cr}^{3+}/\text{Ni}^{2+}$  и  $\text{Cr}^{3+}/\text{Co}^{2+}$ .

3) осадки гидроксидов и основных ацетатных солей железа и алюминия ( $\text{Al}(\text{OH})_3$ ,  $\text{FeOH}(\text{CH}_3\text{COO})_2$ ) и т.п. настолько соосаждают хром (III) гидроксид, что последний в их присутствии также очень трудно переходит в раствор при действии избытка разбавленной едкой щелочи.

Подобное явление объясняется тем, что во всех указанных случаях хром осаждается не в форме хром (III) гидроксида, а в виде соответствующих ему солей (кобальт (II) хромита  $\text{Co}(\text{CrO}_2)_2$ , хром (III) цинката  $\text{Cr}_2(\text{ZnO}_2)_3$  и т. п.), которые в избытке щелочей растворяются довольно трудно:



Отмеченные выше характерные свойства некоторых амфотерных гидроксидов и их щелочных растворов нередко используются в химическом анализе для выделения и обнаружения из растворов катионов, соответствующих этим гидроксидам.

Так, например:

1) если при действии на раствор, содержащий смесь катионов IV группы, разбавленной едкой щелочью, окажется, что полученный вначале осадок в избытке щелочи не растворяется, это является признаком того, что в растворе присутствуют и катионы хрома, и катионы цинка; если же осадок в избытке разбавленной щелочи растворяется — один из этих катионов в растворе отсутствует;

2) если на смесь катионов IV группы действовать избытком аммиака, то катионы хрома, алюминия и олова при этом перейдут в осадок, а мышьяк и значительная часть цинка останутся в растворе в виде  $\text{AsO}_4^{3-}$  или  $\text{AsO}_3^{3-}$  и, соответственно,  $[\text{Zn}(\text{NH}_3)_4]^{2+}$ ;

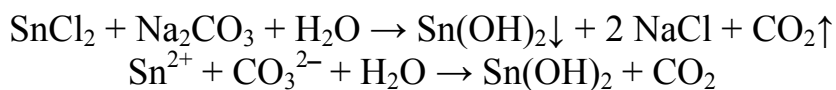
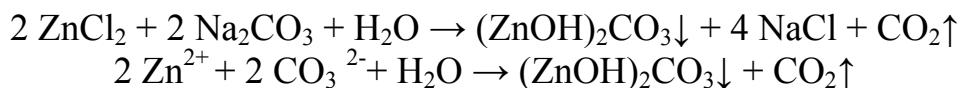
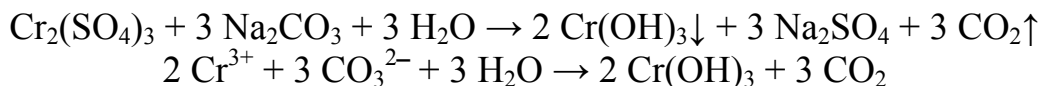
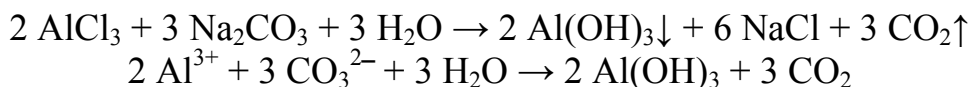
3) если при действии на раствор, содержащий катионы IV группы, избытком щелочи образовавшийся вначале осадок полностью переходит в раствор, а при добавлении к этому раствору небольшого количества солей хрома осадок в избытке щелочи не растворяется — это является одним из признаков наличия в растворе катионов цинка; если же к исследуемому раствору добавить небольшое количество какой-либо соли цинка, то в этом случае нерастворимость осадка в избытке щелочи будет указывать на наличие в ней хрома;

4) если из раствора требуется удалить катионы цинка, то для этого следует добавить, примерно, эквивалентное количество какой-либо соли хрома и подействовать на этот раствор избытком разбавленной щелочи: при этом весь цинк практически будет соосажден с хром гидроксидом и т.д.

**ОПЫТ:** К растворам солей катионов  $\text{Al}^{3+}$ ,  $\text{Cr}^{3+}$ ,  $\text{Zn}^{2+}$ ,  $\text{Sn}^{2+}$  (по 3–5 капель) добавляют концентрированный раствор аммиака до образования осадков соответствующих гидроксидов, из которых цинк гидроксид, в отличие от остальных, в избытке аммиака легко растворяется.

### ДЕЙСТВИЕ НАТРИЙ И КАЛИЙ КАРБОНАТОВ

Карбонаты щелочных металлов осаждают катионы алюминия, хрома и олова в виде белых осадков соответствующих гидроксидов, а катионы цинка — в виде основных солей переменного состава; мышьяк при этом осадка не образует:

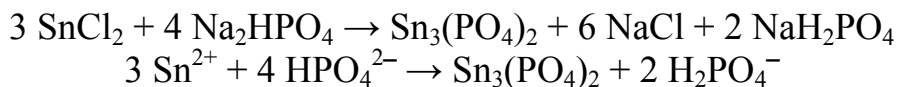
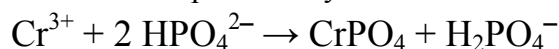


Все эти осадки растворимы в избытке щелочи, а основные ацетатные соли цинка, кроме того, и в растворе аммиака (особенно легко — в присутствии  $\text{NH}_4\text{Cl}$ ).

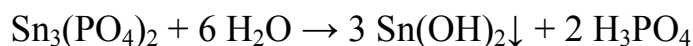
**ОПЫТ:** К 3–5 каплям растворов солей  $\text{Al}^{3+}$ ,  $\text{Cr}^{3+}$ ,  $\text{Zn}^{2+}$ ,  $\text{Sn}^{2+}$  добавляют 5–7 капель раствора натрий карбоната. Наблюдают образование осадков и проверяют их растворимость в избытке  $\text{NaOH}$ .

### ДЕЙСТВИЕ НАТРИЙ ГИДРООРТОФОСФАТА ( $\text{Na}_2\text{HPO}_4$ )

Натрий гидроортофосфат осаждает катионы алюминия, хрома и цинка в виде соответствующих фосфорнокислых солей, а олова — в виде олово (II) гидроксида; мышьяк при этом осадка не образует:



и далее (полный гидролиз):



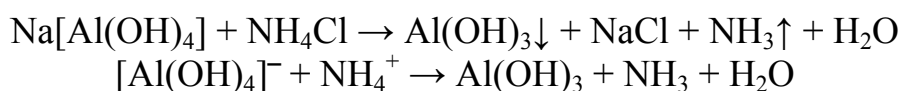
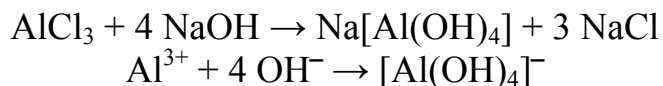
Образующиеся осадки легко растворяются в минеральных кислотах и щелочах, а фосфорнокислые алюминий и хром, кроме того, переходят в раствор и под действием уксусной кислоты.

**ОПЫТ:** К 4–5 каплям растворов солей  $\text{Al}^{3+}$ ,  $\text{Cr}^{3+}$ ,  $\text{Zn}^{2+}$ ,  $\text{Sn}^{2+}$  добавляют по 3 капли раствора натрия гидроортофосфата. Наблюдают образование осадков и проверяют их растворимость в щелочах и минеральных кислотах.

#### *Специфические реакции катионов IV аналитической группы*

#### РЕАКЦИИ КАТИОНА АЛЮМИНИЯ ( $\text{Al}^{3+}$ )

1. Кристаллический аммоний хлорид  $\text{NH}_4\text{Cl}$  или насыщенный раствор этой соли, взятый в избытке, осаждает  $\text{Al}(\text{OH})_3$  из щелочного раствора, содержащего гидроксокомплекс (гидроксокомплекс получается при добавлении раствора щелочи к раствору соли  $\text{Al}^{3+}$  до полного растворения выпадающего осадка):



В присутствии аммоний хлорида  $\text{Al}(\text{OH})_3$  не растворяется, т. к.  $K_s(\text{Al}(\text{OH})_3)$  — величина сравнительно небольшая.

**ОПЫТ:** В пробирку помещают 5 капель раствора соли алюминия и прибавляют по каплям раствор  $\text{NaOH}$  до полного растворения осадка. Затем к раствору образовавшегося гидроксокомплекса добавляют насыщенный раствор  $\text{NH}_4\text{Cl}$  и наблюдают выпадение осадка.

2. Ализарин  $\text{C}_{14}\text{H}_5\text{O}_2(\text{OH})_2\text{SO}_3\text{Na}$  в аммиачной среде образует с катионом алюминия нерастворимое в воде и уксусной кислоте соединение «алюминиевый лак», обладающее характерной оранжево-красной, а при значительных концентрациях алюминия — яркой малиновой окраской. Предельная минимальная концентрация алюминия 10 мг/л.

Реакция алюминия с ализарином хотя и очень характерная, но не специфичная, т. к. катионы хрома, цинка, олова, железа, бария, меди и др. также образуют с

ализарином нерастворимые окрашенные лаки. Однако маскирующее действие других катионов можно устранить, выполняя реакцию капельным способом.

### ОПЫТ:

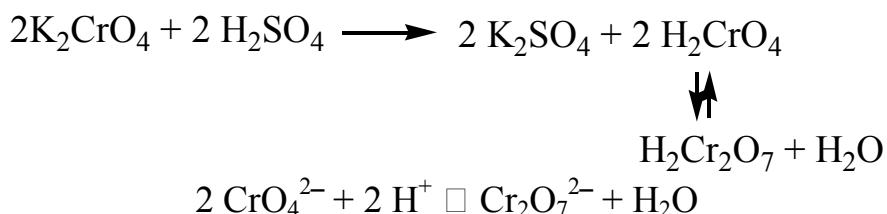
*а) капельный метод:* на полоску фильтровальной бумаги помещают каплю раствора  $K_4[Fe(CN)_6]$ , а затем в центр полученного пятна наносят каплю исследуемого раствора. Полученное новое пятно состоит из окрашенного осадка в центре и водянистого бесцветного периферийного кольца. В этом кольце содержится основная часть алюминия. Полученное пятно обрабатывают парами аммиака, при этом алюминий переходит в осадок  $Al(OH)_3$ . Затем водянистое пятно (периферию пятна) смачивают раствором ализарина (прочеркивают капилляром) и снова подвергают обработке аммиаком, при этом на фиолетовом фоне вокруг центрального пятна образуется оранжево-красная зона, указывающая на наличие в ней алюминия. Особенно отчетливый оранжево-красный цвет эта зона приобретает, если бумагу высушить, т.к. при высушивании фиолетовый фон ее, обусловленный аммоний ализарином, исчезает, разлагаясь на ализарин и аммиак. Предел обнаружения алюминия при выполнении реакции капельным методом — 0,15 мкг.

*б) пробирочный метод:* к 1–2 каплям раствора  $K_4[Fe(CN)_6]$  добавляют 1–2 капли раствора соли алюминия, 1–2 капли раствора аммиака и 2–3 капли ализарина. Наблюдают красную окраску «алюминиевого лака».

### РЕАКЦИИ КАТИОНА ХРОМА ( $Cr^{3+}$ )

Окисление катионов хрома  $Cr^{3+}$  до хромат- и дихромат-ионов ( $CrO_4^{2-}$  и  $Cr_2O_7^{2-}$ ) является наиболее характерной и в тоже время специфической реакцией на катионы хрома, дающей возможность открывать их в присутствии всех других катионов. Первые из этих ионов ( $CrO_4^{2-}$ ) обладают желтой окраской, вторые ( $Cr_2O_7^{2-}$ ) — оранжевой.

Окисление хрома можно вести как в кислой, так и в щелочной среде. Схема превращения хромат-ионов в дихромат-ионы и наоборот имеет следующий вид:



Таким образом, кислая среда обеспечивает сдвиг равновесия в сторону образования дихромат-ионов, а щелочная — в сторону образования хромат-ионов.

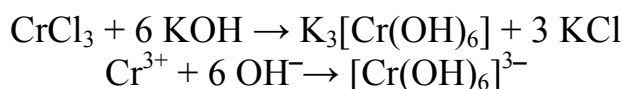
Окислительный потенциал хрома в щелочной среде  $\varphi^\circ(CrO_4^{2-}/Cr(OH)_3) = -0,13$  В, а в кислой среде  $\varphi^\circ(Cr_2O_7^{2-}/2Cr^{3+}) = 1,33$  В. Следовательно, в качестве окислителя для катионов хрома в щелочной среде могут служить

хлорная и бромная вода, аммоний персульфат, калий перманганат, водород пероксид и другие вещества, окислительный потенциал которых в этой среде больше  $-0,13$  В.

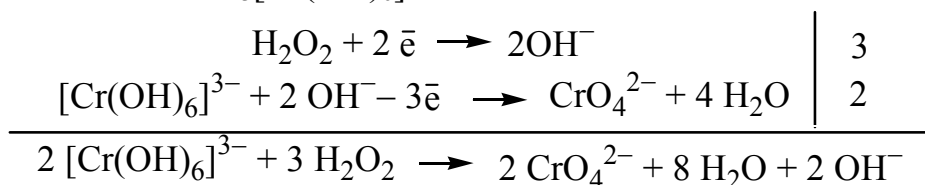
Наиболее применяемых в лабораторной практике веществ, обладающих окислительным потенциалом выше  $+1,33$  В (в *кислой* среде), немного: калий перманганат и аммоний персульфат.

Предел обнаружения хрома —  $10$  мкг.

**ОПЫТ:** К 4–5 каплям раствора соли хрома приливают небольшой избыток едкой щелочи, 1–2 капли водород пероксида и в течение 1–2 мин. нагревают до кипения, после чего его фильтруют. Фильтрат приобретает желтый цвет (обусловлен окраской аниона  $\text{CrO}_4^{2-}$ ):

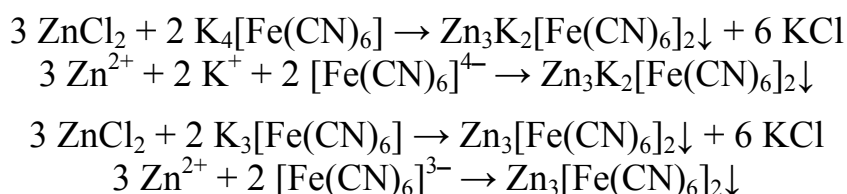


далее  $3 \text{ H}_2\text{O}_2 + 2 \text{ K}_3[\text{Cr}(\text{OH})_6] \rightarrow 2 \text{ K}_2\text{CrO}_4 + 8 \text{ H}_2\text{O} + 2 \text{ KOH}$



## РЕАКЦИИ КАТИОНА ЦИНКА ( $\text{Zn}^{2+}$ )

1. Калий гексацианоферрат (II) и калий гексацианоферрат (III) образуют белые осадки с катионом цинка в виде соответствующих цианидных солей:



Осадки калий-цинк гексацианоферрата (II) и цинк гексацианоферрата (III) в воде и разбавленных кислотах практически нерастворимы, вследствие чего реакции катионов цинка с растворами калий гексацианоферрата (II) и гексацианоферрата (III) дают возможность открывать ничтожно малые концентрации катионов.

Открытие цинка этими реакциями мешают катионы олова, так как соли олова в ацетатной среде и тем более в присутствии калий гексацианоферрата (II) и калий гексацианоферрата (III) легко подвергаются гидролизу.

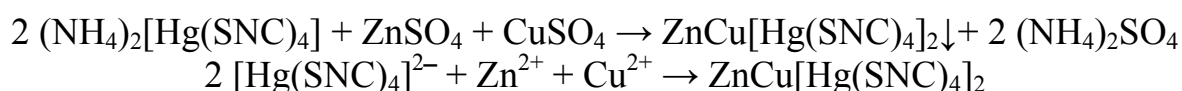
**ОПЫТ:** К 4–5 каплям раствора цинка добавляют 4–5 капель соответствующих реагентов. Наблюдают образование осадка.

## 2. Открытие цинка в виде «РИНМАНОВОЙ ЗЕЛЕНИ»

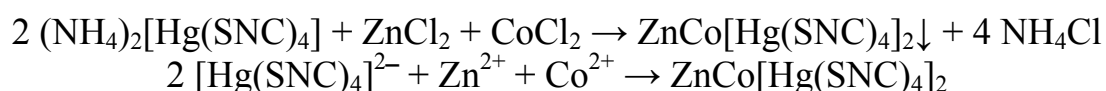
Полоску фильтровальной бумаги смачивают исследуемым раствором и раствором  $\text{Co}(\text{NO}_3)_2$ , затем сжигают. При наличии в растворе катионов

цинка образующийся после сжигания бумаги пепел приобретает темно-зеленую окраску (ринмановая зелень), которая обусловливается образованием кобальт (II) цинката  $\text{CoZnO}_2$ , обладающего зеленой окраской. Этой реакции мешают катионы алюминия, которые при подобной реакции образуют пепел темно-синего цвета, и катионы  $\text{Cr}^{3+}$ ,  $\text{Cu}^{2+}$ ,  $\text{Ni}^{2+}$ , маскирующие своей окраской цвет пепла. Чувствительность данной реакции сравнительно невысокая — не менее 100 мг/л цинка.

**3.** Аммоний тетрароданомеркурят (II)  $(\text{NH}_4)_2[\text{Hg}(\text{SNC})_4]$  в присутствии ионов меди с катионами цинка в кислой среде образует оливково-зеленый осадок медь-цинк тетрароданомеркурата:



В присутствии же ионов кобальта этот реактив с катионами цинка образует фиолетово-голубой осадок кобальт-цинк тетрароданомеркурата:



Ни один из катионов группы амфотерных гидроксидов при любой их концентрации не мешает открытию цинка этой реакцией. Предельная открываемая концентрация цинка для этой реакции равна около 100 мг/л.

Из катионов других групп открытию этой реакцией мешают  $\text{Co}^{2+}$ ,  $\text{Cu}^{2+}$ ,  $\text{Ag}^+$ ,  $\text{Pb}^{2+}$ ,  $\text{Mn}^{2+}$  в том случае, если их концентрация в растворе значительно превышает концентрацию открываемых катионов  $\text{Zn}^{2+}$ .

### ОПЫТ:

*а) пробирочный метод:* в 2 пробирки с 3–5 каплями раствора соли цинка приливают по несколько капель серной кислоты, затем в одну из них добавляют 1–2 капли раствора соли  $\text{Cu}^{2+}$ , а в другую — 1–2 капли соли  $\text{Co}^{2+}$  и в каждую по несколько капель аммоний тетрароданомеркурата. Наблюдают выпадение кристаллических осадков.

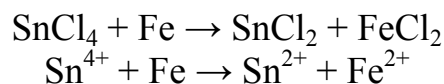
*б) капельный метод:* на фарфоровую пластинку наносят каплю раствора соли цинка, подкисленного серной кислотой, затем каплю 0,1%-го раствора  $\text{CuSO}_4$  или 0,02%-го раствора  $\text{CoCl}_2$  и каплю реактива. На пластинке образуются соответствующие осадки цинк и медь тетрароданомеркуратов или, соответственно, цинка и кобальта.

## РЕАКЦИИ КАТИОНА ОЛОВА ( $\text{Sn}^{2+}$ )

Из общепроаналитических реакций практически ни одна не используется при открытии катионов олова из его раствора. Открытие их производится специфическими реакциями, используя при этом, главным образом, восстановительные свойства двухвалентного олова ( $\varphi^\circ(\text{Sn}^{2+}/\text{Sn}^{4+}) = +0,15 \text{ В}$ ), а также высокую гидролизуюемость солей четырехвалентного олова. При этом естест-

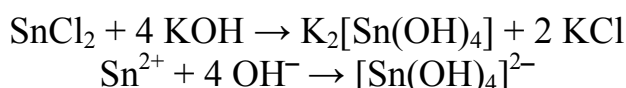


венно, что при открытии катионов олова, основанном на их восстановительных свойствах, олово в растворе должно быть двухвалентным. Поэтому прежде, чем проводить ту или иную окислительно-восстановительную реакцию с этими катионами, раствор должен быть предварительно обработан при нагревании в солянокислой среде железными опилками (или стружкой), которые восстанавливают четырехвалентное олово до двухвалентного:



Наоборот, если требуется окислить двухвалентное олово в четырехвалентное, то достаточно для этого к раствору прилить несколько капель водород пероксида или хлорной воды и подогреть. При этом  $\text{Sn}^{2+}$  немедленно окислится в  $\text{Sn}^{4+}$ .

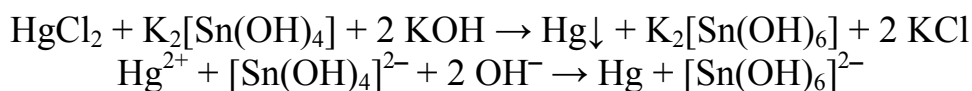
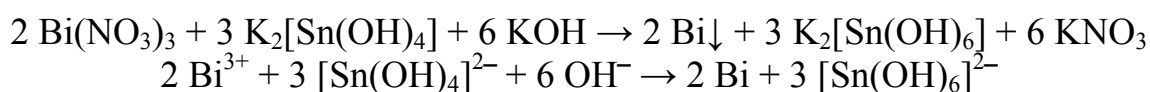
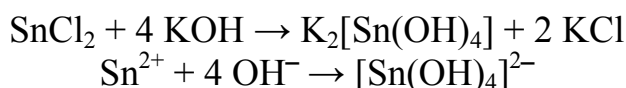
Восстановление двухвалентным оловом рекомендуется всегда проводить в щелочной среде, т. е. переводя его предварительно в  $[\text{Sn}(\text{OH})_4]^{2-}$ -ионы:



так как восстановительный потенциал системы  $[\text{Sn}(\text{OH})_4]^{2-}/\text{Sn}^{4+}$  значительно выше, чем потенциал системы  $\text{Sn}^{2+}/\text{Sn}^{4+}$ .

#### 1. Восстановление двухвалентным оловом солей висмута и ртути.

Если к щелочному раствору солей двухвалентного олова прилить небольшое количество какой-либо соли висмута или ртути ( $\text{BiCl}_3$ ,  $\text{Bi}(\text{NO}_3)_3$ ,  $\text{HgCl}_2$ ,  $\text{Hg}(\text{NO}_3)_2$  и т. п.), то из раствора немедленно (лучше при нагревании) выпадут осадки: бархатисто-черный — металлического висмута или темно-серый — металлической ртути:



Ни один из катионов четвертой группы не мешает открытию этим способом. Из катионов других групп открытию этим способом мешают только ионы трехвалентной сурьмы  $\text{Sb}^{3+}$ , так как они тоже восстанавливают висмут и ртуть из их солей.

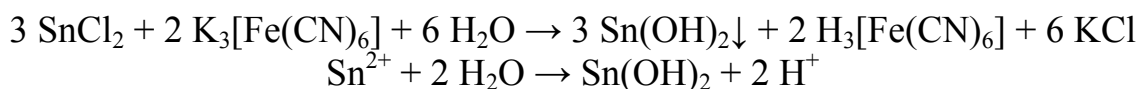
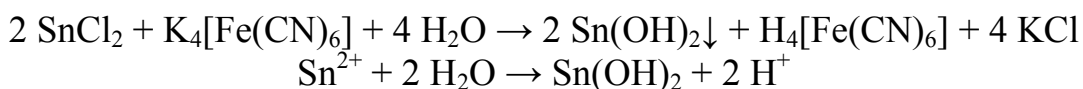
Однако если производить эту реакцию капельным способом в присутствии анилина, то открытие олова при этом можно производить и при наличии в растворе ионов сурьмы. Открытие  $\text{Sn}^{2+}$  при помощи  $\text{Bi}^{3+}$  или  $\text{Hg}^{2+}$  с анилином капельным методом можно производить в присутствии катионов всех аналитических групп.

## ОПЫТ:

а) *пробирочный метод*: к 3–5 каплям раствора соли  $\text{Sn}^{2+}$  приливают 1–2-кратный избыток едкой щелочи и фильтруют в раствор соли  $\text{Bi}^{3+}$  или  $\text{Hg}^{2+}$ . Наблюдают выпадение осадков.

б) *капельный метод*: полоску фильтровальной бумаги пропитывают раствором соли висмута или ртути, высушивают, помещают на нее каплю раствора соли олова (II). Через некоторое время под каплей раствора появляется темное пятно металлического висмута или, соответственно, ртути.

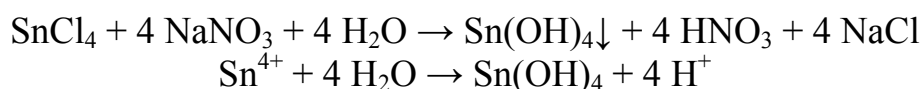
2. Калий гексацианоферрат (II) и калий гексацианоферрат (III) с катионом олова  $\text{Sn}^{2+}$  образуют белые осадки олово (II) гидроксида:



**ОПЫТ:** К 4–5 каплям раствора соли олова (II) добавляют 4–5 капель соответствующих реагентов. Наблюдают образование осадка.

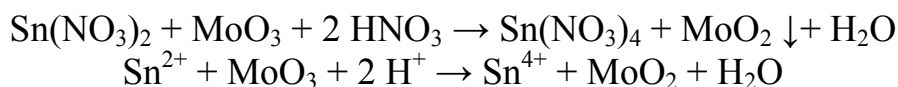
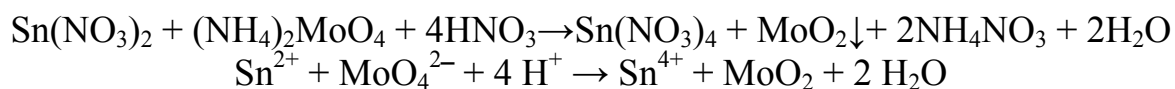
## 3. Гидролиз солей олова.

Наиболее полно протекает гидролиз четырехвалентного олова при нагревании в присутствии нитратных или сульфатных солей:



**ОПЫТ:** К 5–6 каплям раствора соли олова (II) приливают небольшое количество раствора натрия нитрата или натрия сульфата и водород пероксида (для окисления  $\text{Sn}^{2+}$  до  $\text{Sn}^{4+}$ ) и слегка нагревают. При образовании в растворе катионов олова (IV), они выпадают в виде белого аморфного осадка.

4. При действии на кислый раствор солей двухвалентного олова, так называемой, молибденовой жидкостью (нитратный раствор  $(\text{NH}_4)_2\text{MoO}_4$ ) или, лучше аммоний фосфоро-молибдатом (нитратный раствор  $(\text{NH}_4)_3\text{PO}_4 \cdot 12\text{MoO}_3$ ) при высоких концентрациях реагентов и большом избытке  $\text{Sn}^{2+}$  шестивалентный молибден восстанавливается до четырехвалентного с образованием темного осадка молибден (IV) оксида:



При малых концентрациях катионов олова или молибдат-ионов, а также при избытке  $\text{Mo}^{6+}$  по сравнению со  $\text{Sn}^{2+}$  раствор окрашивается в интенсивно-синий цвет, так как  $\text{Sn}^{2+}$ , окисляясь до  $\text{Sn}^{4+}$ , восстанавливает шестивалентный молибден, при этих условиях до соединений, соответствую-

щих, главным образом, пентавалентному молибдену, обладающих синей и зеленой окраской (образуется так называемая «молибденовая синь»).

Следует отметить, что «молибденовая синь», полученная взаимодействием молибденовой жидкости с  $\text{Sn}^{2+}$ , очень неустойчива; через 2–3 минуты после ее появления окраска раствора уже исчезает. Однако если в растворе имеются ионы мышьяка, то в их присутствии «синь» устойчива, и окраска раствора сохраняется довольно продолжительное время. Если вместо молибденовой жидкости пользоваться аммоний фосфоро-молибдатом, то полученная при этом окраска раствора («молибденовая синь») довольно устойчива и в отсутствии ионов мышьяка.

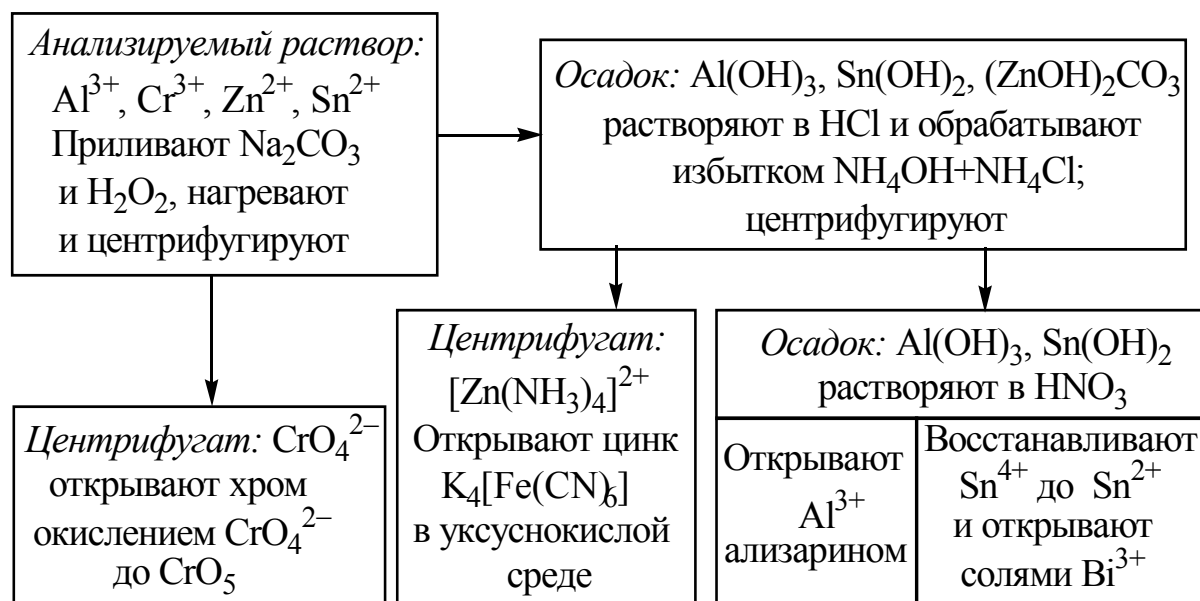
Эта реакция является чрезвычайно чувствительной и специфической на двухвалентное олово и ею можно открывать  $\text{Sn}^{2+}$  в присутствии (без удаления из раствора) не только катионов четвертой группы, но и катионов всех других аналитических групп (включая и  $\text{Sb}^{3+}$ ). Предельная обнаруживаемая концентрация олова этой реакцией равна 2–3 мг/л.

**ОПЫТ:** Реакцию проводят капельным методом. Для этого на фильтровальную бумагу наносят каплю раствора аммоний фосфоро-молибдата, а затем на нее — каплю раствора соли олова (II), которая окрашивается в синий цвет.

## КОНТРОЛЬНО-АНАЛИТИЧЕСКАЯ ЗАДАЧА

Провести систематический анализ раствора, содержащего смесь катионов четвертой аналитической группы в соответствии со схемой 5.

Схема 5 — Систематический ход анализа смеси катионов IV аналитической группы



### ФОРМА ОТЧЕТА:

1. Представить описание специфических и характерных реакций катионов четвертой аналитической группы:  $\text{Al}^{3+}$ ,  $\text{Cr}^{3+}$ ,  $\text{Zn}^{2+}$ ,  $\text{Sn}^{2+}$ ,  $\text{Sn}^{4+}$ ,  $\text{As}^{3+}$ ,  $\text{As}^{5+}$ , которые должны включать:

- уравнения реакций в молекулярной и молекулярно-ионной формах;
- условия проведения реакций;
- результаты наблюдений (аналитический эффект реакции).

2. Оформить контрольно-аналитическую задачу по следующему плану:

- схема систематического анализа;
- уравнения проведенных аналитических реакций и их аналитические эффекты;
- результаты выполненного анализа.

### ВОПРОСЫ ДЛЯ САМОКОНТРОЛЯ ЗНАНИЙ:

- Какое применение находят в медицине соединения катионов IV аналитической группы?
- Какими реакциями обнаруживают  $\text{Al}^{3+}$ ,  $\text{Cr}^{3+}$ ,  $\text{Zn}^{2+}$ ,  $\text{Sn}^{2+}$ ,  $\text{Sn}^{4+}$ ,  $\text{As}^{3+}$ ,  $\text{As}^{5+}$ ?
- Почему при действии аммония сульфида на растворы солей алюминия и хрома (III) образуются осадки  $\text{Al}(\text{OH})_3$  и  $\text{Cr}(\text{OH})_3$ ?
- Рассчитать водородный показатель pH и степень гидролиза 0,1 моль/л раствора калий формата.
- Рассчитать степень гидролиза и pH раствора аммоний сульфата, содержащего 3,964 г соли в 200 мл раствора.
- Вычислить водородный показатель pH и степень гидролиза в 0,02 М растворе аммоний цианида.

### ПРИМЕРЫ РЕШЕНИЯ ТИПОВЫХ ЗАДАЧ

*Пример 1.* Вычислить водородный показатель pH и степень гидролиза 0,01 М раствора натрий ацетата.

*Решение:*

- Уравнение реакции гидролиза данного типа соли:



- Рассчитываем константу гидролиза соли, образованной сильным основанием и слабой кислотой:

$$K_{\text{г}} = \frac{K_{\text{w}}}{K_{\text{a}}} = \frac{1 \cdot 10^{-14}}{1,8 \cdot 10^{-5}} = 5,6 \cdot 10^{-10}$$

- Вычисляем степень гидролиза соли:

$$h = \sqrt{\frac{K_r}{[\text{CH}_3\text{COONa}]}} = \sqrt{\frac{5,6 \cdot 10^{-10}}{1 \cdot 10^{-2}}} = \sqrt{5,6 \cdot 10^{-8}} = 2,37 \cdot 10^{-4}$$

4. Определяем pH в растворе данной соли:

$$\text{pH} = 7 + \frac{1}{2} \text{pK}_a + \frac{1}{2} \lg[\text{CH}_3\text{COONa}] = 7 + \frac{1}{2} \cdot 4,75 + \frac{1}{2} \lg 0,01 = 8,375$$

Ответ: 8,375;  $2,37 \cdot 10^{-4}$

*Пример 2.* Рассчитать степень гидролиза и pH раствора аммоний нитрата, содержащего 2,5 г соли в 100 мл раствора.

*Решение:*

1. Уравнение реакции гидролиза данного типа соли:



2. Рассчитываем молярную концентрацию и константу гидролиза соли, образованной слабым основанием и сильной кислотой:

$$C_M = \frac{n}{V} = \frac{m}{M \cdot V} = \frac{2,5}{80 \cdot 0,1} = 0,3125 \text{ моль/л}$$

$$K_r = \frac{K_w}{K_b} = \frac{1 \cdot 10^{-14}}{1,8 \cdot 10^{-5}} = 5,56 \cdot 10^{-10}$$

3. Вычисляем степень гидролиза соли:

$$h = \sqrt{\frac{K_r}{[\text{NH}_4\text{NO}_3]}} = \sqrt{\frac{5,56 \cdot 10^{-10}}{0,3125}} = \sqrt{17,8 \cdot 10^{-10}} = 4,2 \cdot 10^{-5}$$

4. Определяем pH в растворе данной соли:

$$\text{pK}_b = -\lg K_b = -\lg 1,8 \cdot 10^{-5} = 4,75$$

$$\text{pH} = 7 - \frac{1}{2} \text{pK}_b - \frac{1}{2} \lg[\text{NH}_4\text{NO}_3] = 7 - \frac{1}{2} \cdot 4,75 - \frac{1}{2} \lg 0,3125 = 4,88$$

Ответ:  $4,2 \cdot 10^{-5}$ ; 4,88

*Пример 3.* Вычислить водородный показатель pH и степень гидролиза в 0,5 М растворе аммоний цианида.

*Решение:*

1. Уравнение реакции гидролиза данного типа соли:



2. Рассчитываем константу гидролиза соли, образованной слабым основанием и слабой кислотой:

$$K_r = \frac{K_w}{K_a \cdot K_b} = \frac{1 \cdot 10^{-14}}{1,0 \cdot 10^{-9} \cdot 1,8 \cdot 10^{-5}} = 0,55$$

3. Вычисляем степень гидролиза соли:

$$h = \sqrt{\frac{K_r}{[NH_4CN]}} = \sqrt{\frac{0,55}{0,5}} = \sqrt{1,1} = 1,05$$

4. Определяем pH в растворе данной соли:

$$pK_a = -\lg K_a = -\lg 1,0 \cdot 10^{-9} = 9$$

$$pK_b = -\lg K_b = -\lg 1,8 \cdot 10^{-5} = 4,75$$

$$pH = 7 - \frac{1}{2} pK_b + \frac{1}{2} pK_a = 7 - \frac{1}{2} \cdot 4,75 + \frac{1}{2} \cdot 9 = 9,13$$

Ответ: 9,13; 1,05

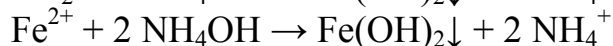
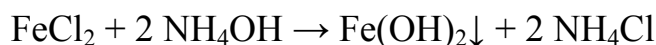
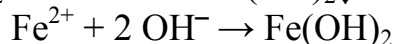
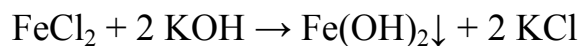
## 1.6. Качественный анализ катионов V аналитической группы

*Реакции обнаружения катионов V аналитической группы*

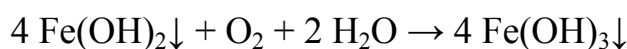
### ДЕЙСТВИЕ ГРУППОВЫХ РЕАКТИВОВ NaOH и NH<sub>4</sub>OH

Растворы щелочей и аммиака осаждают из растворов солей железа, марганца, магния и висмута соответствующие им гидроксиды:

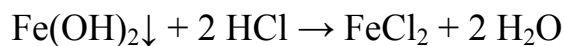
1) соли железа(II)

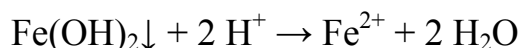


Железо (II) гидроксид зеленоватого цвета, на воздухе очень быстро окисляется до железа (III) гидроксида, вследствие чего его окраска постепенно переходит в бурую:

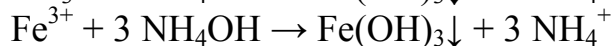
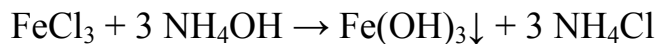
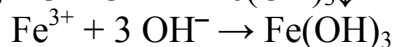
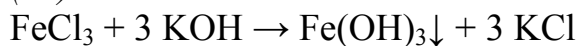


Осадок Fe(OH)<sub>2</sub> хорошо растворим в соляной кислоте:

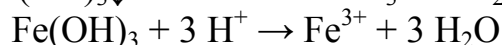
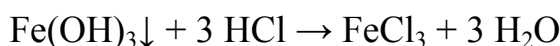




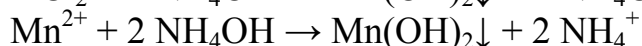
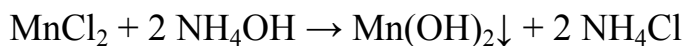
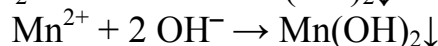
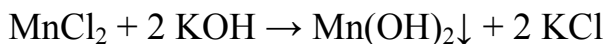
2) соли железа (III)



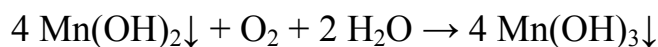
Железо (III) гидроксид темно-бурого цвета, на воздухе и при нагревании в водной среде устойчив и хорошо растворим в соляной кислоте:



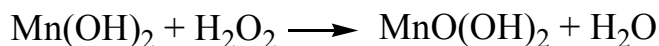
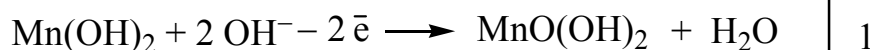
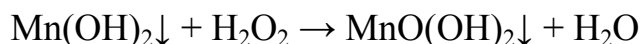
3) соли марганца (II)



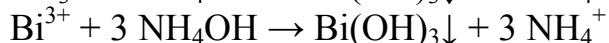
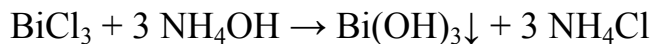
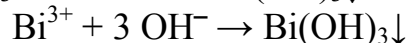
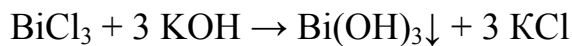
Марганец (II) гидроксид белого цвета, на воздухе окисляется до марганца (III) гидроксида  $\text{Mn}(\text{OH})_3$ :



При действии на марганец (II) гидроксид водорода пероксидом и другими окислителями образуется марганец (IV) оксид-гидроксид темно-бурого цвета:

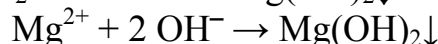
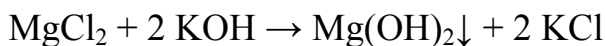


4) соли висмута

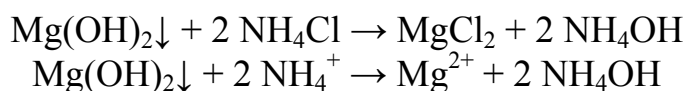


Висмут (III) гидроксид белого цвета, на воздухе и при нагревании в водной среде не изменяется. Осадок не растворяется в избытке щелочи.

5) соли магния



Магний гидроксид белого цвета на воздухе и при нагревании в водной среде не изменяется. Осадок хорошо растворим в соляной кислоте. Его особенностью является способность растворяться в солях аммония, вследствие чего магний гидроксид  $\text{Mg}(\text{OH})_2$  не может быть осажден полностью водным раствором аммиака:

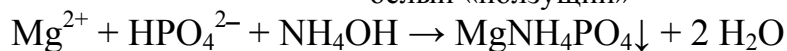
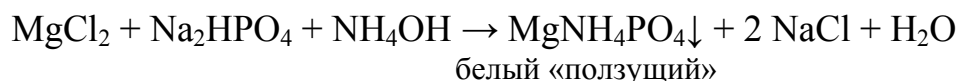
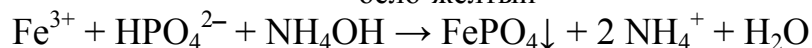
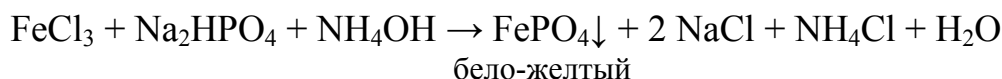
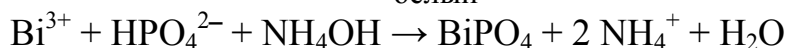
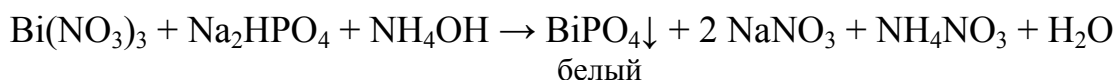
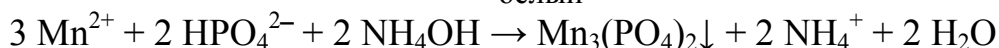
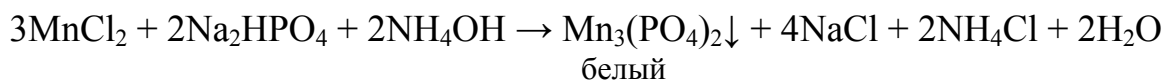
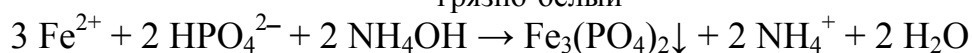
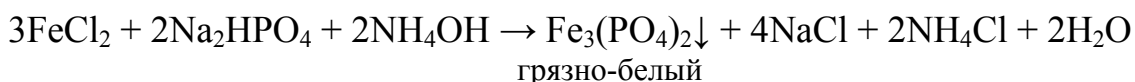


**ОПЫТ:** В 5 пробирок, содержащих по 5 капель растворов солей железа (II), железа (III), марганца (II), висмута (III) и магния добавляют по 1–2 капли 2 н. раствора щелочи. Наблюдают выпадение осадков и изучают их растворимость в минеральных кислотах, щелочи и аммоний хлориде. К осадку  $\text{Mn}(\text{OH})_2$  добавляют водород пероксид. Наблюдают изменение цвета осадка.

#### *Общеаналитические реакции катионов V группы*

#### ДЕЙСТВИЕ НАТРИЙ ГИДРОФОСФАТА ( $\text{Na}_2\text{HPO}_4$ )

Натрий гидроортофосфат в аммиачной среде осаждает катионы  $\text{Fe}^{2+}$ ,  $\text{Mn}^{2+}$  и  $\text{Bi}^{3+}$  в виде соответствующих фосфатов белого цвета,  $\text{Fe}^{3+}$  — бело-желтого осадка, растворимого в сильных кислотах и не растворимого в уксусной кислоте, а катионы  $\text{Mg}^{2+}$  — в виде белого «ползущего» по стенкам пробирки осадка двойной соли магний-аммоний фосфата:



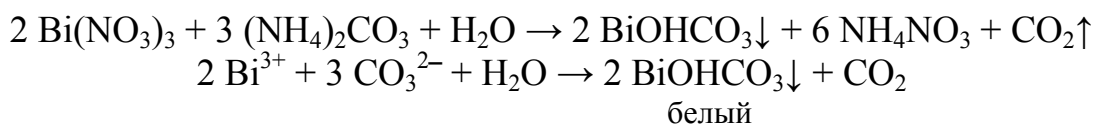
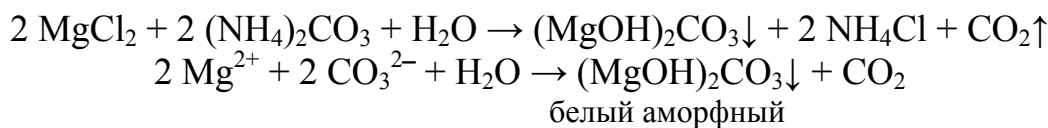
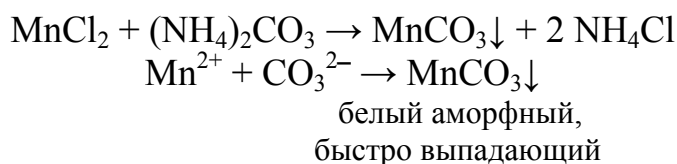
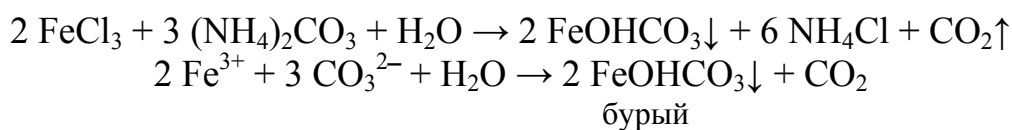
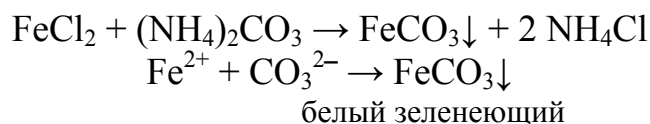
Предельная открываемая концентрация катионов этой реакцией равна 1,2 мг/л.



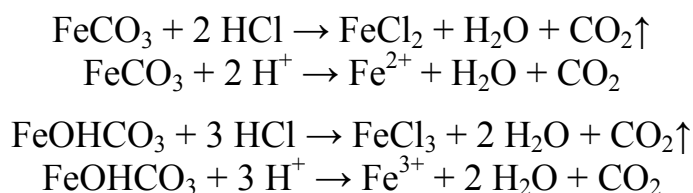
**ОПЫТ:** В 5 пробирок, содержащих по 5 капель растворов солей железа (II), железа (III), марганца (II), висмута (III) и магния добавляют 2–3 капли  $\text{Na}_2\text{HPO}_4$ , а затем 1–2 капли аммоний гидроксида. Наблюдают выпадение осадков.

### ДЕЙСТВИЕ АММОНИЙ КАРБОНАТА $(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$

Аммоний карбонат  $(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$  осаждает катионы  $\text{Fe}^{2+}$ ,  $\text{Fe}^{3+}$ ,  $\text{Mn}^{2+}$ ,  $\text{Bi}^{3+}$ ,  $\text{Mg}^{2+}$  из растворов их солей в виде соответствующих осадков карбонатов или основных карбонатов:



Все осадки хорошо растворимы в соляной кислоте. Например:



**ОПЫТ:** В 5 пробирок, содержащих по 5 капель растворов солей железа (II), железа (III), марганца (II), висмута (III) и магния добавляют двукратный избыток раствора аммоний карбоната. Наблюдают выпадение осадков и изучают их растворимость в соляной кислоте.

*Специфические реакции катионов V аналитической группы*

### РЕАКЦИИ КАТИОНА ЖЕЛЕЗА (III)

1. Аммоний роданид  $\text{NH}_4\text{CNS}$  или калий роданид  $\text{KCNS}$  с катионами  $\text{Fe}^{3+}$  образует железо (III) роданид, раствор которого обладает интенсивной кроваво-красной окраской:

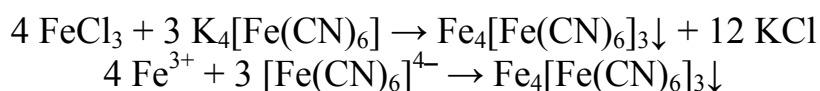


Этой реакцией катион  $\text{Fe}^{3+}$  может быть обнаружен в присутствии любых катионов.

Предельная открываемая концентрация  $\text{Fe}^{3+}$  этой реакцией 10 мг/л, а предел обнаружения иона железа — 0,5 мкг.

**ОПЫТ:** К 3–5 каплям раствора соли железа (III) добавляют 1–2 капли аммоний роданида. Наблюдают появление интенсивной окраски раствора.

2. Калий гексацианоферрат (II)  $\text{K}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6]$  (желтая кровяная соль) образует с катионами трехвалентного железа темно-синий осадок «берлинской лазури»:



Осадок «берлинской лазури» растворяется в сильных кислотах и при добавлении избытка реагента. Обнаружению катионов  $\text{Fe}^{3+}$  данной реакцией мешают  $\text{Mn}^{2+}$  (грязно-белый осадок),  $\text{Bi}^{3+}$  (бело-желтый осадок),  $\text{Hg}^{2+}$ ,  $\text{Cu}^{2+}$ ,  $\text{Co}^{2+}$ ,  $\text{Ni}^{2+}$ .

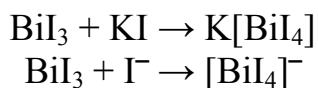
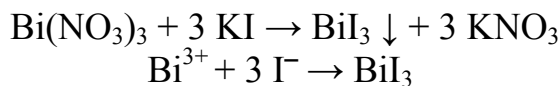
Предельная открываемая концентрация катионов железа равна 30 мг/л, а предел обнаружения  $\text{Fe}^{3+}$  — 0,2 мкг.

При действии данным реагентом на раствор соли железа (II) появляется голубой осадок, что не является доказательством образования берлинской лазури.

**ОПЫТ:** К 3–5 каплям раствора соли железа (III) добавляют 1–2 капли раствора желтой кровяной соли. Наблюдают выпадение осадка «берлинской лазури».

## РЕАКЦИИ КАТИОНА ВИСМУТА ( $\text{Bi}^{3+}$ )

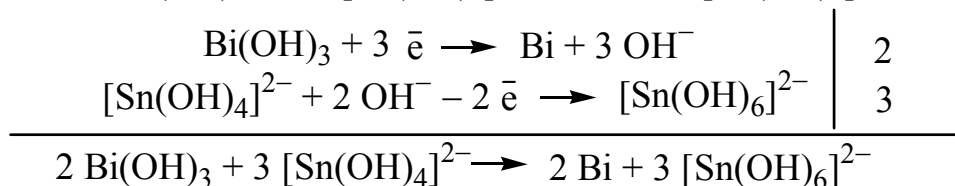
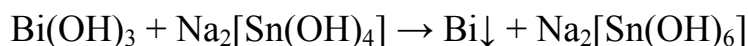
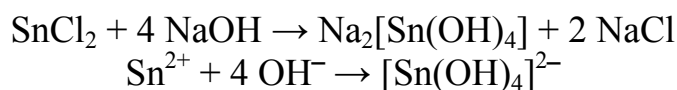
1. При взаимодействии солей висмута (III) с небольшим количеством раствора KI выпадает черный осадок, растворяющийся в избытке реагента. Образующаяся комплексная соль окрашивает раствор в красновато-желтый цвет. Предельная открываемая концентрация  $\text{Bi}^{3+}$  этой реакцией равна 50 мг/л. Обнаружению висмута (III) мешают катионы  $\text{Fe}^{3+}$ ,  $\text{Ag}^+$ ,  $\text{Pb}^{2+}$ ,  $\text{Cu}^{2+}$  и др.



**ОПЫТ:** К 3–5 каплям раствора соли висмута добавляют 1–2 капли раствора калий иодида. Наблюдают образование осадка, который затем растворяют в избытке KI.

2. Восстановление катионов  $\text{Bi}^{3+}$  до металлического висмута.

Если к раствору соли висмута прилить небольшое количество щелочного раствора соли двухвалентного олова, то из раствора немедленно (лучше при нагревании) выпадет бархатисто-черный осадок металлического висмута:



Обнаружению мешают катионы железа (III) при их высокой концентрации в растворе.

**ОПЫТ:** К свежеприготовленному раствору  $\text{SnCl}_2$  приливают  $\text{KOH}$  или  $\text{NaOH}$  до растворения образующегося вначале осадка  $\text{Sn}(\text{OH})_2$ . Затем к полученному раствору  $\text{K}_2[\text{Sn}(\text{OH})_4]$  приливают раствор соли висмута. Наблюдают образование осадка.

**3.** Гидролиз солей висмута протекает сравнительно легко и сопровождается образованием белого осадка висмута, который растворяется в соляной кислоте и вновь выпадает при разбавлении раствора водой:

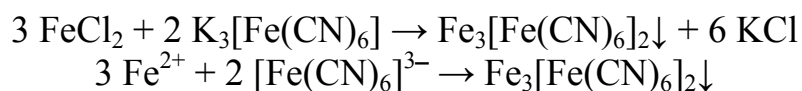


Предельная открываемая концентрация висмута реакцией гидролиза его солей зависит от кислотности среды. В нейтральной среде она составляет 100–150 мг/л. Мешают катионы  $\text{Sn}^{2+}$ ,  $\text{Fe}^{3+}$ .

**ОПЫТ:** Исследуемый раствор в 3–4 раза разбавляют водой. Наблюдают образование осадка.

## РЕАКЦИИ КАТИОНА ЖЕЛЕЗА (II)

**1.** Калий гексацианоферрат железа (III)  $\text{K}_3[\text{Fe}(\text{CN})_6]$  (красная кровяная соль) образует с катионами  $\text{Fe}^{2+}$  осадок «турнбулевой сини»:



Осадок «турнбулевой сини» не растворим в кислотах, но разлагается щелочами с выделением железа (II) и железа (III) гидроксидов.

Обнаружению катионов  $\text{Fe}^{2+}$  данной реакцией мешают  $\text{Mn}^{2+}$  (бурый осадок),  $\text{Bi}^{3+}$  (горчичный осадок),  $\text{Hg}^{2+}$ ,  $\text{Cu}^{2+}$ ,  $\text{Co}^{2+}$ ,  $\text{Ni}^{2+}$ .

При действии данным реагентом на раствор соли железа (III) появляется темно-зеленый осадок, что не является доказательством образования «турнбулевой сини».

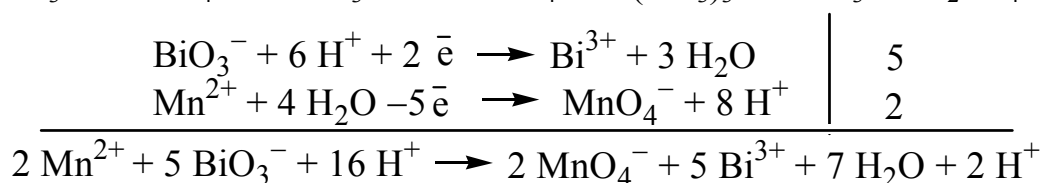
Предельная открываемая концентрация катионов железа равна 30 мг/л, а предел обнаружения 0,02 мкг.

**ОПЫТ:** К 3–5 каплям раствора соли железа (III) добавляют 1–2 капли раствора красной кровяной соли. Наблюдают выпадение осадка «турбулевой сини».

### РЕАКЦИИ КАТИОНА МАРГАНЦА ( $\text{Mn}^{2+}$ )

Наиболее характерной реакцией на  $\text{Mn}^{2+}$ , дающей возможность обнаруживать его следы даже в присутствии смеси катионов всех аналитических групп, является реакция окисления до перманганат-иона  $\text{MnO}_4^-$ , обладающего интенсивной малиновой окраской. Для этого применяются различные окислители ( $\text{PbO}_2$ ,  $\text{NaBiO}_3$ ,  $(\text{NH}_4)_2\text{S}_2\text{O}_8$  и другие), окислительный потенциал которых выше 1,52 В.

Окисление иона марганца  $\text{Mn}^{2+}$  натрий висмутатом протекает по уравнению:



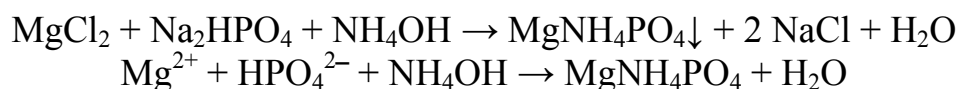
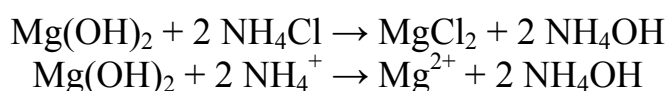
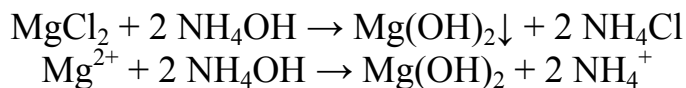
Предел обнаружения иона марганца — 2 мкг.

**ОПЫТ:** В пробирку кладут небольшое количество порошка  $\text{NaBiO}_3$ , приливают 5–6 мл 2 н.  $\text{HNO}_3$  и 1–2 капли раствора соли марганца (II). Наблюдают окрашивание раствора в малиновый цвет.

### РЕАКЦИИ КАТИОНА МАГНИЯ ( $\text{Mg}^{2+}$ )

1. Образование магний-аммоний фосфата  $\text{MgNH}_4\text{PO}_4$ . Данная реакция на катион магния не является специфической и позволяет обнаруживать его только после выделения из смеси других катионов.

Предельная открываемая концентрация катионов этой реакцией равна 1,2 мг/л.

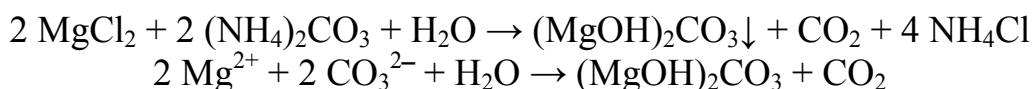


Предел обнаружения катиона магния — 10 мкг. Мешают ионы, образующие малорастворимые фосфаты.

**ОПЫТ:** К 2–3 каплям раствора соли магния приливают  $\text{NH}_4\text{OH}$  до прекращения образования осадка магний гидроксида. Затем сюда же приливают раствор  $\text{NH}_4\text{Cl}$  до полного растворения полученного магний гидроксида.

К образовавшемуся аммонийному раствору магниевой соли по каплям приливают разбавленный раствор  $\text{Na}_2\text{HPO}_4$ . Наблюдают выпадение мелких белых кристаллов  $\text{MgNH}_4\text{PO}_4$ .

**2. Образование магний гидрокарбоната  $(\text{MgOH})_2\text{CO}_3$ .** Магний гидрокарбонат выпадает из раствора в виде белого аморфного осадка. Приведенная реакция на катион магния не является специфической и позволяет обнаруживать данный катион только после его выделения из смеси других катионов.

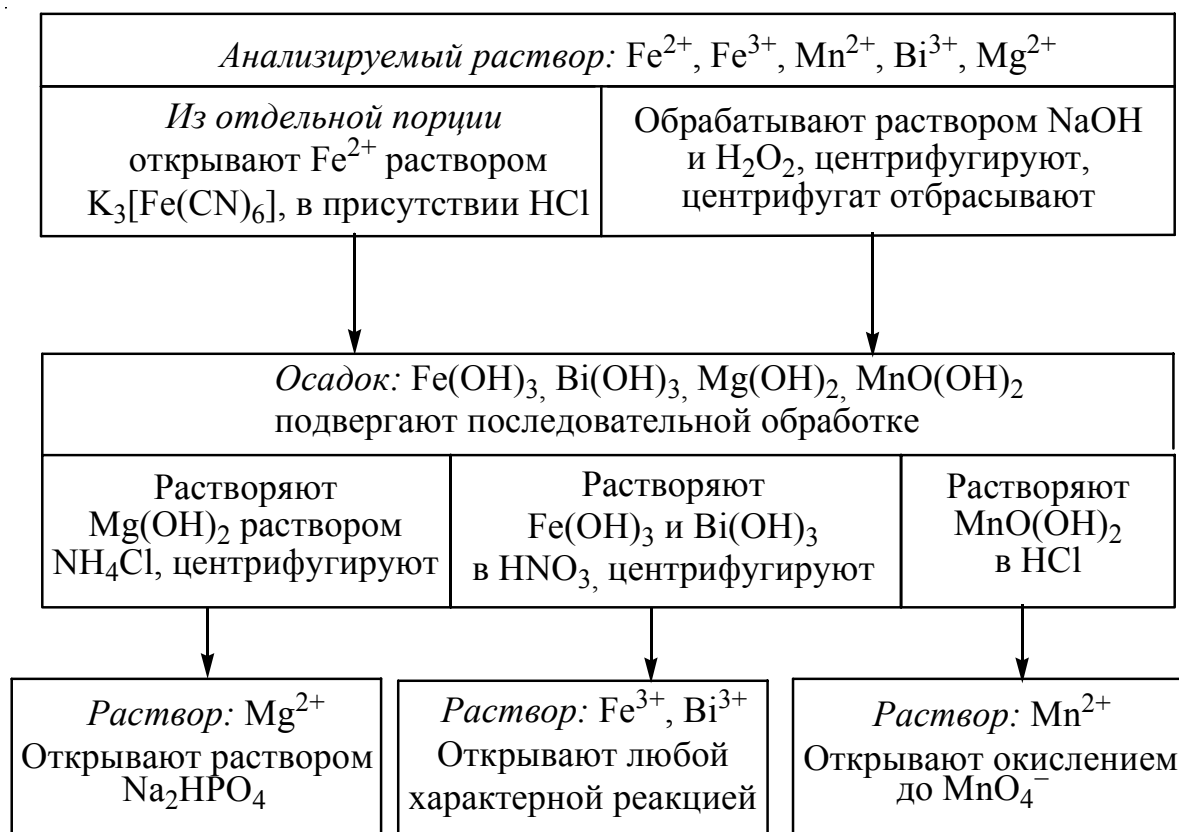


**ОПЫТ:** К 2–3 каплям раствора соли магния приливают 2–3 капли раствора аммоний карбоната. Наблюдают выпадение осадка.

### КОНТРОЛЬНО-АНАЛИТИЧЕСКАЯ ЗАДАЧА

Провести систематический анализ раствора, содержащего смесь катионов пятой аналитической группы в соответствии со схемой 6.

Схема 6 — Систематический ход анализа смеси катионов V аналитической группы



### ФОРМА ОТЧЕТА:

1. Представить описание специфических и характерных реакций катионов пятой аналитической группы:  $\text{Fe}^{2+}$ ,  $\text{Fe}^{3+}$ ,  $\text{Mn}^{2+}$ ,  $\text{Bi}^{3+}$ ,  $\text{Mg}^{2+}$ , которое должно включать:

- уравнения реакций в молекулярной и молекулярно-ионной формах;
- условия проведения реакций;
- результаты наблюдений (аналитический эффект реакции).

2. Оформить контрольно-аналитическую задачу по следующему плану:

- схема систематического анализа;
- уравнение проведенных аналитических реакций и их аналитические эффекты;
- результаты выполненного анализа.

### ВОПРОСЫ ДЛЯ САМОКОНТРОЛЯ ЗНАНИЙ:

- Какое применение находят в медицине соединения  $\text{Fe}^{2+}$ ,  $\text{Fe}^{3+}$ ,  $\text{Mn}^{2+}$ ,  $\text{Bi}^{3+}$ ,  $\text{Mg}^{2+}$ ?
- Как отделить а)  $\text{Mg}^{2+}$  от  $\text{Mn}^{2+}$ , б)  $\text{Fe}^{3+}$  от  $\text{Bi}^{3+}$ ?
- Как обнаружить  $\text{Mg}^{2+}$  в присутствии  $\text{Fe}^{3+}$ ;  $\text{Mn}^{2+}$  в присутствии  $\text{Fe}^{2+}$ ?
- Предложите схему систематического анализа смеси катионов:  $\text{Fe}^{2+}$ ,  $\text{Fe}^{3+}$ ,  $\text{Mn}^{2+}$ .
- Рассчитайте растворимость  $\text{CaC}_2\text{O}_4$  и молярную концентрацию ионов  $\text{Ca}^{2+}$  и  $\text{C}_2\text{O}_4^{2-}$  в насыщенном растворе  $\text{CaC}_2\text{O}_4$  ( $K_s(\text{CaC}_2\text{O}_4) = 2,3 \cdot 10^{-9}$ ).
- Во сколько раз растворимость  $\text{PbCrO}_4$  в воде больше, чем в 0,01 М растворе  $\text{K}_2\text{CrO}_4$  ( $K_s(\text{PbCrO}_4) = 1,8 \cdot 10^{-14}$ )?
- Образуются ли осадок стронций сульфата, если к 0,2 М раствору  $\text{SrCl}_2$  прибавить равный объем 0,02 М раствора калий сульфата?

### ПРИМЕРЫ РЕШЕНИЯ ТИПОВЫХ ЗАДАЧ

*Пример 1.* Рассчитайте растворимость  $\text{MnCO}_3$  и молярную концентрацию ионов  $\text{Mn}^{2+}$  и  $\text{CO}_3^{2-}$  в насыщенном растворе  $\text{MnCO}_3$  ( $K_s(\text{MnCO}_3) = 1,8 \cdot 10^{-11}$ ).

*Решение:*

1. Схема гетерогенного равновесия в системе «осадок бинарного электролита – насыщенный раствор»:



2. Записываем выражение константы растворимости и рассчитываем растворимость марганец (II) карбоната:

$$K_s = [\text{Mn}^{2+}][\text{CO}_3^{2-}] = S^2$$

$$S = \sqrt{K_s} = \sqrt{1,8 \cdot 10^{-11}} = \sqrt{18 \cdot 10^{-12}} = 4,24 \cdot 10^{-6} \text{ М}$$

3. В насыщенном растворе растворимость вещества равна его молярной концентрации, а для бинарных электролитов концентрация ионов совпадает с молярной концентрацией вещества:

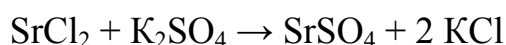
$$S(\text{MnCO}_3) = C_{\text{M}}(\text{MnCO}_3) = [\text{Mn}^{2+}] = [\text{CO}_3^{2-}] = 4,24 \cdot 10^{-6} \text{ М}$$

*Ответ:*  $4,24 \cdot 10^{-6} \text{ М}$

*Пример 2.* Образуется ли осадок стронций сульфата, если к 0,5 М раствору  $\text{SrCl}_2$  прибавить равный объем 0,05 М раствора калий сульфата?

*Решение:*

1. Предположим, что осадок образуется, тогда:



2. Условием образования осадка является:

$$[\text{Sr}^{2+}] \cdot [\text{SO}_4^{2-}] \geq K_{\text{S}} (\text{SrSO}_4)$$

3. Находим концентрации ионов в исходных растворах:



4. Так как сливают равные объемы исходных растворов солей, то объем полученного раствора возрастает в 2 раза, а концентрация ионов уменьшается в 2 раза.

$$[\text{Sr}^{2+}] = 1/2 \cdot 0,5 = 0,25 \text{ М} \qquad [\text{SO}_4^{2-}] = 1/2 \cdot 0,05 = 0,025 \text{ М}$$

5. Проверяем соответствие условию образования осадка:

$$[\text{Sr}^{2+}] \cdot [\text{SO}_4^{2-}] = 0,25 \cdot 0,025 = 6,25 \cdot 10^{-3} \text{ М} > 3,2 \cdot 10^{-7} (K_{\text{S}})$$

*Ответ:* осадок выпадает,  
т. к. раствор пересыщенный

## 1.7. Качественный анализ катионов VI аналитической группы

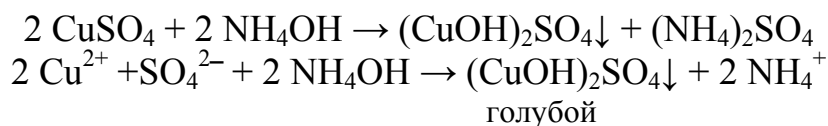
*Реакции обнаружения катионов VI аналитической группы*

### ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА ГРУППЫ

К шестой аналитической группе катионов относятся  $\text{Cu}^{2+}$ ,  $\text{Hg}^{2+}$ ,  $\text{Cd}^{2+}$ ,  $\text{Co}^{2+}$  и  $\text{Ni}^{2+}$ . Из характеристики катионов данной группы известно, что все они со щелочами образуют осадки, которые в избытке щелочи не растворимы, но хорошо растворяются в избытке водного аммиака с образованием соответствующих комплексных солей — аммиакатов.

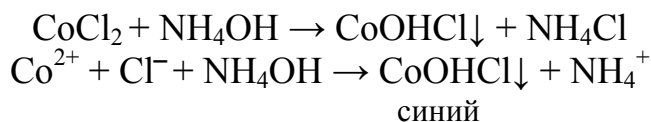
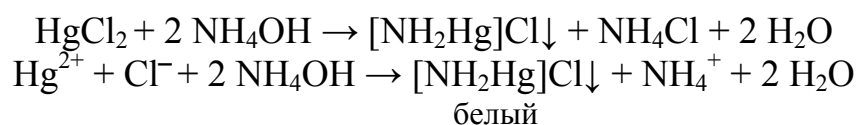
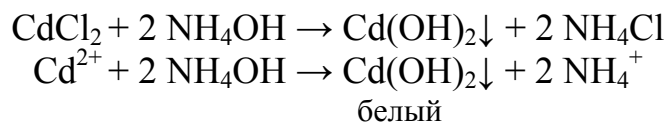
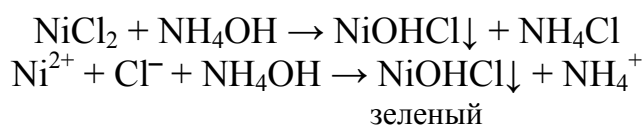
## ДЕЙСТВИЕ ГРУППОВОГО РЕАКТИВА NH<sub>4</sub>OH

Раствор аммиака NH<sub>4</sub>OH (не в избытке) осаждает катионы шестой группы в виде трудно растворимых соединений:



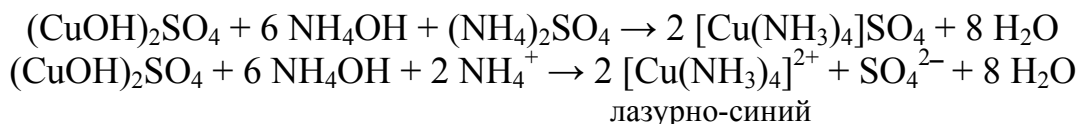
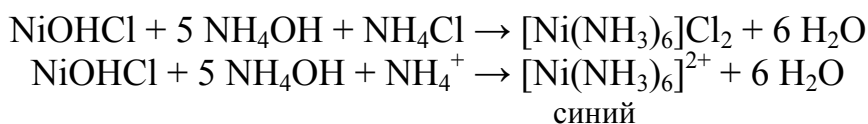
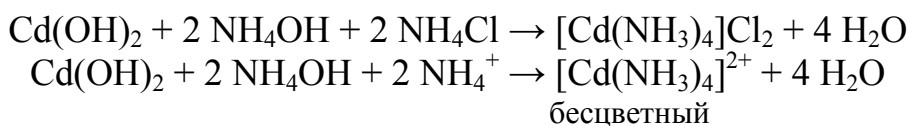
Предельная открываемая концентрация катионов Cu<sup>2+</sup> этой реакцией равна 10 мг/л.

Если в растворе имеется Ni<sup>2+</sup> в значительной концентрации по сравнению с Cu<sup>2+</sup>, то окраска никель аммиаката будет маскировать окраску медно-аммиачной комплексной соли. В таком случае катионы меди следует предварительно из раствора выделить.



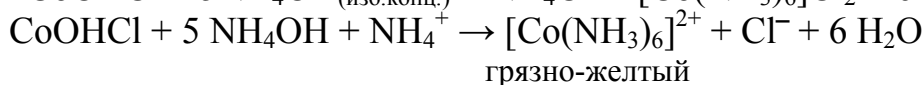
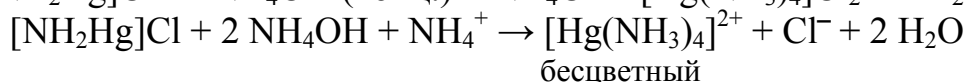
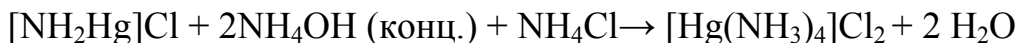
Все осадки растворимы в минеральных кислотах, аммиаке и его солях.

Образование аммиакатов кадмия, никеля и меди протекает легко при добавлении небольшого избытка NH<sub>4</sub>OH.



В отличие от них, меркураммоний хлорид [NH<sub>2</sub>Hg]Cl превращается в растворимый аммиакат только под воздействием концентрированного NH<sub>4</sub>OH, а кобальт (II) гидроксохлорид — под воздействием избытка концентрированного NH<sub>4</sub>OH.



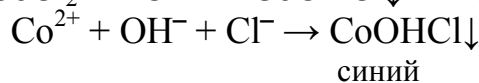
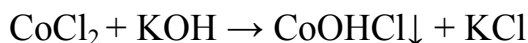
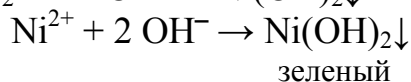
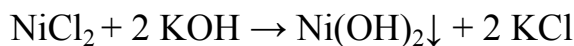
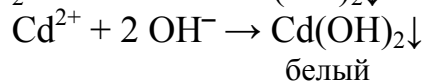
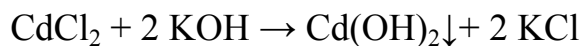
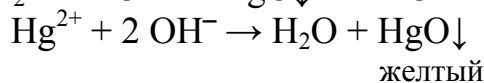
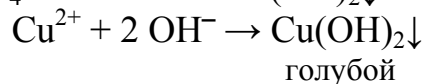
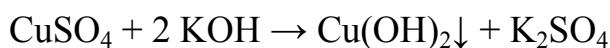


**ОПЫТ:** К 4–5 каплям растворов соответствующих солей добавляют по одной капле раствора аммиака. Наблюдают образование осадков и проверяют их растворимость в 4–5 кратном избытке аммиака.

### *Общеаналитические реакции катионов VI группы*

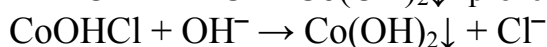
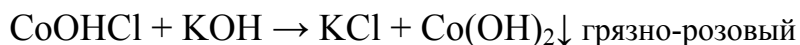
### ДЕЙСТВИЕ РАСТВОРОВ ЩЕЛОЧЕЙ NaOH, KOH

Растворы щелочей (NaOH, KOH) со всеми катионами шестой группы образуют аморфные осадки или оксидов ( $\text{Hg}^{2+}$ ), или гидроксидов ( $\text{Cu}^{2+}$ ,  $\text{Cd}^{2+}$ ,  $\text{Ni}^{2+}$ ), или гидроксо солей ( $\text{Co}^{2+}$ ):



Эти осадки растворяются в минеральных кислотах и концентрированном растворе аммиака (кроме HgO, который в  $\text{NH}_4\text{OH}$  нерастворим).

Из всех выше приведенных осадков только  $\text{CoOHCl}$  растворим в избытке щелочи:

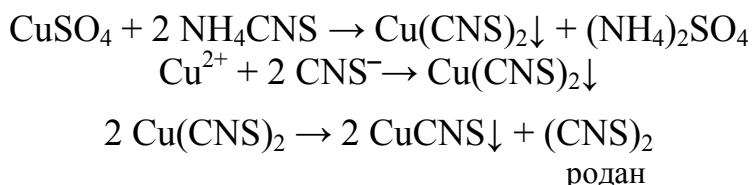


**ОПЫТ:** К 4–5 каплям растворов соответствующих солей добавляют по одной капле раствора щелочи. Наблюдают образование осадков и проверяют их растворимость в избытке щелочи.

## Специфические реакции катионов VI аналитической группы

### РЕАКЦИИ КАТИОНА МЕДИ ( $\text{Cu}^{2+}$ )

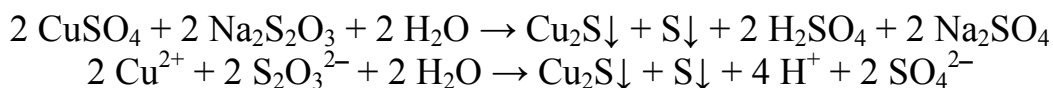
1. При взаимодействии с аммоний роданидом  $\text{NH}_4\text{CNS}$  катионы меди (II) образуют черный осадок, постепенно белеющий вследствие его разложения:



Предельная открываемая концентрация катионов меди этой реакцией меньше 1 мг/л. Другие катионы VI группы не мешают открытию  $\text{Cu}^{2+}$  этой реакцией.

**ОПЫТ:** К 4–5 каплям раствора соли  $\text{Cu}^{2+}$  добавляют 1–2 капли раствора аммония роданида. Наблюдают образование осадка и последующее изменение его окраски.

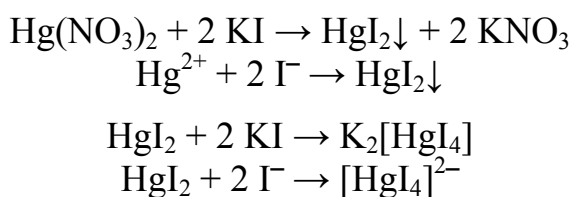
2. При взаимодействии с натрий тиосульфатом выпадает бурый осадок  $\text{Cu}_2\text{S}$ . Реакция протекает в кислой среде при нагревании.



**ОПЫТ:** К 4–5 каплям раствора соли  $\text{Cu}^{2+}$  добавляют кристаллический натрий тиосульфат. Наблюдают образование осадка.

### РЕАКЦИИ КАТИОНА РТУТИ ( $\text{Hg}^{2+}$ )

Реагентом на  $\text{Hg}^{2+}$  является KI, образующий ярко-красный осадок  $\text{HgI}_2$ , растворимый в избытке реагента с образованием бесцветного раствора:



Предел обнаружения ионов ртути 5 мкг.

Применяя микроспособы, можно использовать эту реакцию для открытия  $\text{Hg}^{2+}$  в присутствии всех катионов любых аналитических групп.

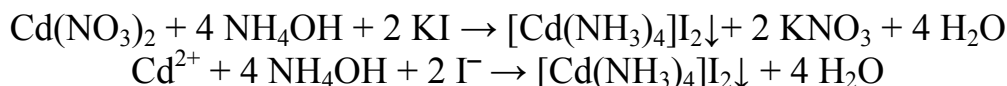
Один из микроспособов заключается в том, что в раствор осторожно погружают кончик стеклянной палочки, смоченной раствором KI, при этом вокруг палочки образуется яркое оранжево-красное кольцо  $\text{HgI}_2$ , которое очень быстро исчезает.

Щелочной раствор  $\text{K}_2[\text{HgI}_4]$ , под названием реактив Несслера, применяется для открытия ионов аммония.

**ОПЫТ:** К 4–5 каплям раствора соли  $\text{Hg}^{2+}$  добавляют по каплям раствор калий иодида до появления осадка. Полученный осадок растворяют в избытке реактива.

## РЕАКЦИЯ КАТИОНА КАДМИЯ ( $\text{Cd}^{2+}$ )

Катионы кадмия с избытком KI и  $\text{NH}_4\text{OH}$  образуют белый осадок комплексной соли  $[\text{Cd}(\text{NH}_3)_4]\text{I}_2$ :

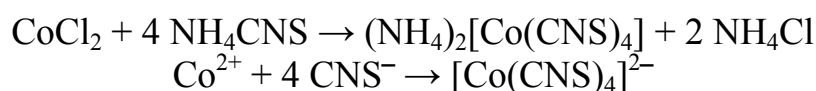


Открытию  $\text{Cd}^{2+}$  этой реакцией не мешают ни один из других катионов. Открываемая концентрация составляет не менее 50–100 мг/л.

**ОПЫТ:** К 4–5 каплям раствора соли  $\text{Cd}^{2+}$  добавляют 4–5 капель раствора калий иодида и 2–3 капли раствора  $\text{NH}_4\text{OH}$ . Наблюдают образование осадка.

## РЕАКЦИЯ КАТИОНА КОБАЛЬТА ( $\text{Co}^{2+}$ )

При взаимодействии с насыщенным раствором аммоний роданида  $\text{NH}_4\text{CNS}$  катионы кобальта (II) образуют комплексное соединение лилового цвета. При добавлении амилового спирта на поверхность раствора всплывает интенсивно-синий спиртовой слой, окраска которого обусловлена наличием недиссоциированных молекул  $(\text{NH}_4)_2[\text{Co}(\text{CNS})_4]$ :



Обнаружению  $\text{Co}^{2+}$  аммоний роданидом мешают катионы  $\text{Fe}^{3+}$ ,  $\text{Bi}^{3+}$ . Однако этого можно избежать, если выполнить реакцию капельным методом.

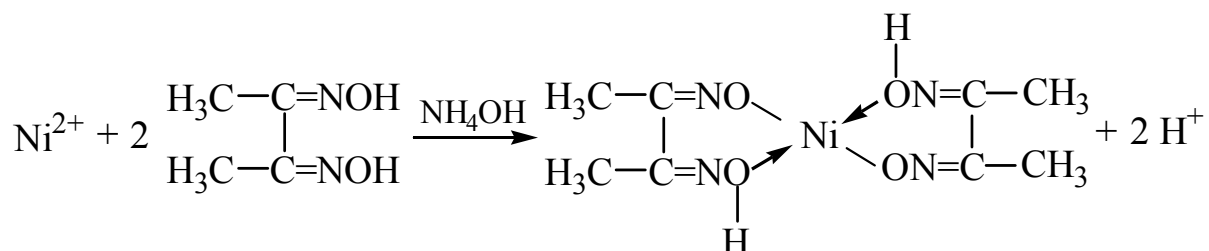
**ОПЫТ:** а) *пробирочный метод:* к 3–4 каплям раствора соли  $\text{Co}^{2+}$  приливают избыток насыщенного раствора  $\text{NH}_4\text{CNS}$  и 5 капель амилового спирта. Наблюдают темно-синий спиртовой слой.

б) *капельный метод:* на фильтровальную бумагу наносят 1 каплю раствора  $\text{NH}_4\text{CNS}$ , 1 каплю исследуемого раствора и снова 1 каплю  $\text{NH}_4\text{CNS}$ . Обработывают смесь парами аммиака и высушивают. При наличии в растворе ионов кобальта высушенное пятно приобретает интенсивно-синюю окраску по периферии.

## РЕАКЦИЯ КАТИОНА НИКЕЛЯ ( $\text{Ni}^{2+}$ )

Специфическим реактивом на катион  $\text{Ni}^{2+}$  является диметилглиоксим (реактив Л. А. Чугаева).

В результате этой реакции образуется внутрикомплексная соль никель диметилглиоксимат, обладающая характерной ало-красной окраской:



Эта реакция легко протекает в аммиачной среде, когда никель предварительно переведен в комплексный аммиакат.

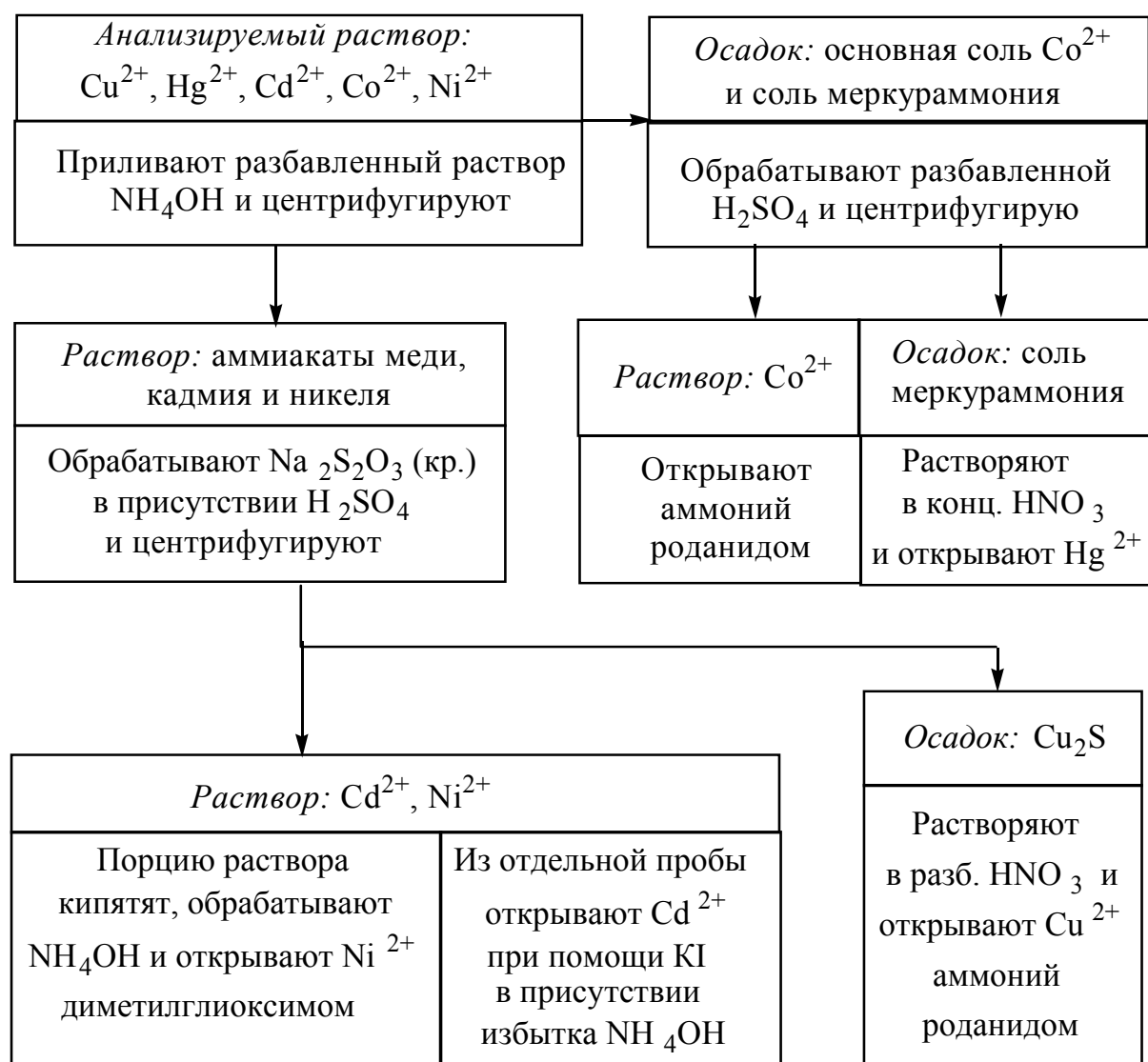
Обнаружению катиона  $\text{Ni}^{2+}$  этой реакцией мешают только катионы  $\text{Fe}^{2+}$ , которые легко перевести в  $\text{Fe}^{3+}$  окислением водород пероксидом. Предельная открываемая концентрация  $\text{Ni}^{2+}$  диметилглиоксимом равна 4 мг/л, а предел обнаружения ионов никеля 3,2 мкг.

**ОПЫТ:** К 4–5 каплям раствора соли  $\text{Ni}^{2+}$  добавляют 2 капли раствора  $\text{NH}_4\text{OH}$  и 2–3 капли диметилглиоксима. Наблюдают появление ало-красной окраски.

## КОНТРОЛЬНО-АНАЛИТИЧЕСКАЯ ЗАДАЧА

Провести систематический анализ раствора, содержащего смесь катионов шестой аналитической группы в соответствии со схемой 7.

Схема 7 — Систематический ход анализа смеси катионов VI аналитической группы



### ФОРМА ОТЧЕТА:

1. Представить описание специфических и характерных реакций катионов шестой аналитической группы:  $\text{Cu}^{2+}$ ,  $\text{Hg}^{2+}$ ,  $\text{Cd}^{2+}$ ,  $\text{Co}^{2+}$ ,  $\text{Ni}^{2+}$ , которое должно включать:

- а) уравнения реакций в молекулярной и молекулярно-ионной формах;
- б) условия проведения реакций;
- в) результаты наблюдений (аналитический эффект реакции).

2. Оформить контрольно-аналитическую задачу по следующему плану:

- а) схема систематического анализа;
- б) уравнения проведенных аналитических реакций и их аналитические эффекты;
- в) результаты выполненного анализа.

### ВОПРОСЫ ДЛЯ САМОКОНТРОЛЯ ЗНАНИЙ:

1. Какое применение находят в медицине соединения  $\text{Cu}^{2+}$ ,  $\text{Hg}^{2+}$ ,  $\text{Cd}^{2+}$ ,  $\text{Co}^{2+}$ ,  $\text{Ni}^{2+}$ ?

2. При помощи какой реакции можно обнаружить катион  $\text{Hg}^{2+}$  в присутствии катионов всех аналитических групп? Составьте соответствующие уравнения химических реакций.

3. При помощи какой реакции можно обнаружить катион  $\text{Cd}^{2+}$  в присутствии катионов всех аналитических групп? Составьте соответствующие уравнения химических реакций.

4. Предложите схему систематического анализа смеси катионов:  $\text{Cu}^{2+}$ ,  $\text{Ni}^{2+}$ ,  $\text{Cd}^{2+}$ .

5. Напишите уравнения диссоциации следующих солей в водном растворе: а)  $[\text{Cu}(\text{NH}_3)_4]\text{Cl}_2$ ; б)  $\text{K}_2[\text{HgI}_4]$ ; в)  $[\text{Ni}(\text{H}_2\text{O})_4]\text{SO}_4$ . Приведите выражения для констант нестойкости данных солей.

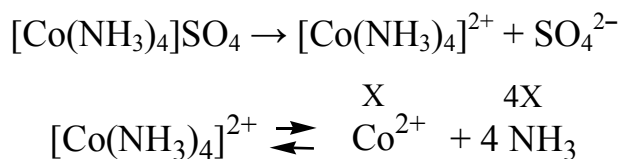
6. Вычислите концентрацию ионов  $\text{Hg}^{2+}$  и  $\text{I}^-$  в 0,01 М растворе  $\text{K}_2[\text{HgI}_4]$  ( $K_{\text{н}}([\text{HgI}_4]^{2-}) = 0,5 \cdot 10^{-30}$ ).

### ПРИМЕРЫ РЕШЕНИЯ ТИПОВЫХ ЗАДАЧ

*Пример 1.* Рассчитать равновесные концентрации  $\text{Co}^{2+}$  и  $\text{NH}_3$  в растворе тетраамминкобальт (II) сульфата с концентрацией 0,01 моль/л.  $K_{\text{н}}([\text{Co}(\text{NH}_3)_4]\text{SO}_4) = 4,07 \cdot 10^{-5}$ .

*Решение:*

1. Составим схему первичной диссоциации комплексного соединения и вторичной диссоциации комплексного иона:



2. Обозначим равновесную концентрацию комплексообразователя через  $X$  моль/л, тогда концентрация лигандов будет равна  $4X$  моль/л. Подставим полученные значения в выражения константы нестойкости:

$$K_n = \frac{[Co^{2+}][NH_3]^4}{[Co(NH_3)_4]^{2+}} = \frac{X \cdot (4X)^4}{0,01} = 4,07 \cdot 10^{-5}$$

$$\frac{256X^5}{0,01} = 4,07 \cdot 10^{-5}$$

$$256X^5 = 0,01 \cdot 4,07 \cdot 10^{-5} = 4,07 \cdot 10^{-7}$$

$$X^5 = \frac{4,07 \cdot 10^{-7}}{256} = 1,6 \cdot 10^{-9}$$

$$X = \sqrt[5]{1,6 \cdot 10^{-9}} = \sqrt[5]{16 \cdot 10^{-10}}$$

$$X = 1,74 \cdot 10^{-2} M$$

$$[Co^{2+}] = 1,74 \cdot 10^{-2} M$$

$$[NH_3] = 4 \cdot 1,74 \cdot 10^{-2} = 6,96 \cdot 10^{-2} M$$

$$\text{Ответ: } 1,74 \cdot 10^{-2} M$$

$$6,96 \cdot 10^{-2} M$$

### 1.8. Систематический анализ смеси катионов IV–VI аналитических групп

Систематический ход открытия катионов данных аналитических групп основан на различном отношении их к растворам щелочей и аммиака. Следует иметь в виду, что в составе катионов четвертой, пятой и шестой групп имеется ряд таких ионов, поведение которых обуславливает их сходство с катионами других аналитических групп.

Так, например, цинк гидроксид обладает ярко выраженными амфотерными свойствами, и  $Zn^{2+}$  легко переходит в раствор под действием аммиака, поскольку цинк является хорошим комплексообразователем аммиакатов. Следовательно, катионы цинка могут быть отнесены как к четвертой, так и шестой аналитической группе.

Катионы кобальта и ртути (II) могут быть отнесены и к пятой, и к шестой группам, т. к. при действии избытка  $NH_4OH$  (без добавления к раствору  $NH_4Cl$  или  $NH_4NO_3$ ) эти катионы в растворимые комплексные соли практически не переходят.

Таким образом, в зависимости от последовательности обработки раствора, состоящего из смеси катионов IV–VI аналитических групп щелочами и раствором аммиака, а также от концентрации последних и условий

обработки ими этого раствора, можно получить различные результаты отдельных групп тех или иных катионов. Так, например:

1) если на анализируемый раствор смеси катионов IV–VI групп действовать избытком разбавленного раствора  $\text{NH}_4\text{OH}$ , то в осадок при этом перейдут все катионы IV–VI групп, за исключением катионов  $\text{Cd}^{2+}$ ,  $\text{Cu}^{2+}$ ,  $\text{Ni}^{2+}$  и, при наличии в растворе катионов  $\text{Cr}^{3+}$ , часть катионов цинка. Если в растворе отсутствуют ионы  $\text{Cr}^{3+}$ , то цинк полностью перейдет в растворимые аммиакаты.

2) если анализируемый раствор обработать 2–3-х кратными объемами концентрированного  $\text{NH}_4\text{OH}$ , то в растворе, кроме того, окажутся и катионы  $\text{Hg}^{2+}$  и  $\text{Co}^{2+}$ , т.е. катионы шестой группы и  $\text{Zn}^{2+}$ .

3) если анализируемый раствор обработать при нагревании раствором калий или натрий карбоната в присутствии  $\text{H}_2\text{O}_2$ , то все катионы при этом перейдут в осадок, за исключением хрома и мышьяка, которые окажутся в растворе в виде  $\text{CrO}_4^{2-}$  и  $\text{AsO}_4^{3-}$ .

4) при обработке раствора щелочью в присутствии  $\text{H}_2\text{O}_2$  в растворе останутся только катионы четвертой группы.

5) если обработку раствора производить щелочью без  $\text{H}_2\text{O}_2$ , то при совместном присутствии в растворе катионов  $\text{Cr}^{3+}$  и  $\text{Zn}^{2+}$ , они в эквивалентном соотношении перейдут в осадок (процесс соосаждения).

6) если анализируемый раствор разбавить в 3–4 раза водой, то из него частично выпадут в осадок гидроксиды олова, сурьмы, висмута (гидролиз). Аналогичная обработка раствора в азотнокислой среде осаждает из него только гидроксид сурьмы.

Следовательно, в зависимости от той или иной обработки анализируемого раствора аммиаком, натрий или калий карбонатом, щелочью и водой можно по-разному составить схему систематического хода анализа, т.е. схему последовательности их выделения и открытия.

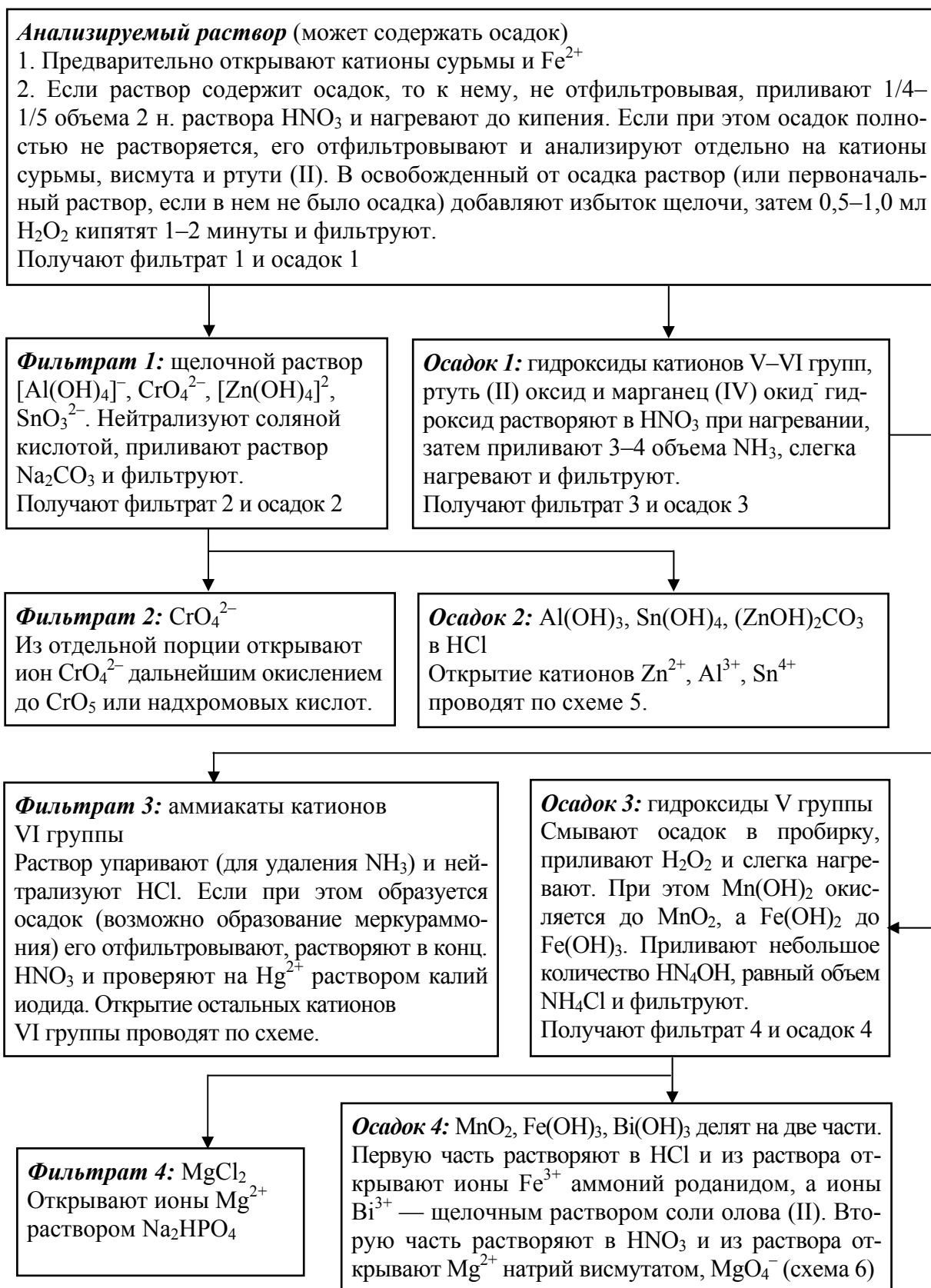
## КОНТРОЛЬНО-АНАЛИТИЧЕСКАЯ ЗАДАЧА

Провести систематический анализ раствора, содержащего смесь катионов IV–VI аналитических групп в соответствии со схемой 8.

### ФОРМА ОТЧЕТА:

1. Оформить контрольно-аналитическую задачу по следующему плану:
  - а) схема систематического анализа;
  - б) уравнения проведенных аналитических реакций в молекулярной и молекулярно-ионной формах;
  - в) результаты наблюдений (аналитические эффекты реакций);
  - г) названия полученных продуктов реакций;
  - д) ответ контрольно-аналитической задачи.

Схема 8 — Систематический ход анализа смеси катионов IV–VI аналитических групп





### ВОПРОСЫ ДЛЯ САМОКОНТРОЛЯ ЗНАНИЙ:

1. При качественном анализе образца раствора получены следующие результаты аналитических проб: исследуемый раствор

- 1) с аммоний карбонатом  $(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$  образует белый аморфный осадок, растворимый в аммоний хлориде  $\text{NH}_4\text{Cl}$ ;
- 2) с серной кислотой и гипсовой водой  $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  осадков не образует;
- 3) с натрий гидрофосфатом  $\text{Na}_2\text{HPO}_4$  в присутствии растворов аммоний хлорида  $\text{NH}_4\text{Cl}$  и аммоний гидроксида  $\text{NH}_4\text{OH}$  образует белый кристаллический осадок.

Определите, какой катион содержится в исследуемом растворе, и приведите уравнения выше названных реакций в молекулярной и молекулярно-ионной формах.

2. При исследовании раствора, имеющего бледно-зеленоватую окраску, были получены следующие результаты аналитических проб:

- 1) при добавлении раствора соляной кислоты осадка не образуется;
- 2) при действии на раствор аммиаком или щелочью выпал зеленоватый осадок, постепенно буреющий на воздухе. Осадок нерастворим ни в избытке аммиака, ни в избытке щелочи;
- 3) с раствором красной кровяной соли  $\text{K}_3[\text{Fe}(\text{CN})_6]$  образуется синий осадок. Какой катион содержится в растворе?

3. Рассчитайте константу, степень гидролиза и pH в 0,01 М растворе KF ( $K_a(\text{HF}) = 7,2 \cdot 10^{-4}$ ).

4. Рассчитайте растворимость и концентрацию ионов в насыщенном растворе  $\text{BaSO}_3$  ( $K_s(\text{BaSO}_3) = 8,0 \cdot 10^{-7}$ ).

5. Выпадет ли осадок  $\text{BaSO}_4$  при сливании равных объемов 0,001 М раствора  $\text{BaCl}_2$  и 0,001 М раствора  $\text{H}_2\text{SO}_4$  ( $K_s(\text{BaSO}_4) = 1,1 \cdot 10^{-10}$ ).

6. Вычислите концентрацию комплексообразователя и лигандов в 1 М растворе  $[\text{Co}(\text{NH}_3)_6](\text{NO}_3)_2$  ( $K_n = 8,51 \cdot 10^{-6}$ ).

### ПРИМЕРЫ РЕШЕНИЯ ТИПОВЫХ ЗАДАЧ

*Пример 1.* Раствор мочи больного с пищевым отравлением после подготовки к анализу имел зеленоватую окраску. Аналитические пробы дали следующие результаты:

- 1)  $\text{HCl}$  — осадка нет;
- 2)  $\text{H}_2\text{SO}_4$  — осадка нет;
- 3)  $(\text{NH}_4)_2\text{S}$  в присутствии  $\text{NH}_4\text{OH}$  и  $\text{NH}_4\text{Cl}$  — черный осадок;
- 4)  $\text{NaOH}$  — салатowo-зеленый осадок, нерастворимый в избытке щелочи;
- 5) при действии аммиака — зеленоватый осадок, растворимый в избытке аммиака с образованием синего раствора.

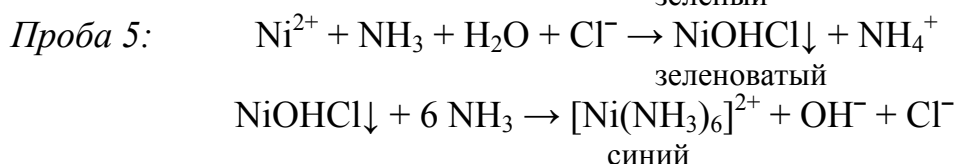
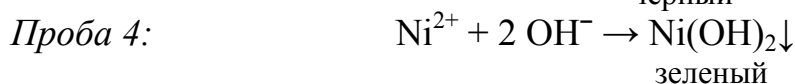
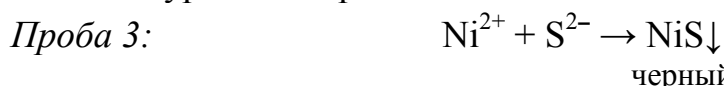
Определить, соединение какого катиона вызвало отравление больного.

*Решение:*

Зеленоватую окраску исследуемого раствора могут обуславливать следующие катионы d-элементов: IV аналитическая группа — хром (III); V ан. гр. — железо (II) и VI ан. гр. — никеля (II).

Согласно результатам проб 1–3, в растворе не содержатся катионы I–III аналитических групп. Внешние эффекты проб 3, 4 исключают присутствие хрома (III), так как он в пробе 3 должен был образовать серо-зеленый осадок амфотерного гидроксида. Результат пробы 4 свидетельствует об основном характере гидроксида открываемого катиона. Синее окрашивание раствора в пробе 5 приводит к заключению, что отравление больного вызвано солями никеля, так как соли железа (II) с аммиаком образуют осадок гидроксида, нерастворимый в избытке аммиака.

Запишем уравнения реакций:



## ГЛАВА 2

### РЕАКЦИИ ОБНАРУЖЕНИЯ АНИОНОВ

Открытие анионов основано на тех же принципах, что и открытие катионов: каждый вид анионов с определенными реактивами образует химические соединения, которые тоже можно легко обнаружить по их внешним признакам. Так же как для катионов, на анионы имеются групповые, общие-аналитические и специфические реакции.

Общепринятой аналитической классификации анионов не существует. По наиболее распространенной классификации, основанной на реакциях обмена, все анионы делятся на три аналитические группы (таблица 4).

Таблица 4 — Классификация анионов, основанная на реакциях обмена

| Анионы<br>1 аналитической группы                                                                                                                                                                                  | Анионы<br>2 аналитической группы                                                | Анионы<br>3 аналитической группы                              |
|-------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|---------------------------------------------------------------------------------|---------------------------------------------------------------|
| $\text{SO}_4^{2-}$ , $\text{SO}_3^{2-}$ , $\text{B}_4\text{O}_7^{2-}$ , $\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$<br>$\text{PO}_4^{3-}$ , $\text{CO}_3^{2-}$ , $\text{SiO}_3^{2-}$ , $\text{F}^-$ , $\text{C}_2\text{O}_4^{2-}$ | $\text{Cl}^-$ , $\text{Br}^-$ , $\text{I}^-$ , $\text{S}^{2-}$ , $\text{CNS}^-$ | $\text{NO}_3^-$ , $\text{NO}_2^-$ , $\text{CH}_3\text{COO}^-$ |
| <b>Общие групповые реактивы</b>                                                                                                                                                                                   |                                                                                 |                                                               |
| $\text{BaCl}_2$ в нейтральной среде                                                                                                                                                                               | $\text{AgNO}_3$ в азотнокислой среде                                            | —                                                             |

К I аналитической группе относятся анионы, образующие мало растворимые в нейтральной среде соли бария. Групповым реактивом анионов этой группы является раствор барий хлорида.

Ко II аналитической группе относятся анионы, образующие осадки с групповым реактивом — серебро (I) нитратом в азотнокислой среде.

К III группе относятся те анионы, которые не имеют общего группового реактива и не осаждаются ни барий хлоридом, ни азотнокислым серебром.

Другой способ классификации анионов основан на их окислительно-восстановительных свойствах (таблица 5).

Таблица 5 — Классификация анионов на основе окислительно-восстановительных свойств

| № группы | Анионы                                                                                                                         | Групповой реактив | Характеристики                    |
|----------|--------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|-------------------|-----------------------------------|
| 1        | $\text{NO}_3^-$                                                                                                                | KI в кислой среде | Ионы-окислители                   |
| 2        | $\text{SO}_3^{2-}$ , $\text{S}^{2-}$ , $\text{NO}_2^-$ , $\text{Br}^-$ , $\text{I}^-$                                          | $\text{KMnO}_4$   | Ионы-восстановители               |
| 3        | $\text{SO}_4^{2-}$ , $\text{PO}_4^{3-}$ , $\text{CO}_3^{2-}$ , $\text{SiO}_3^{2-}$ , $\text{Cl}^-$ , $\text{CH}_3\text{COO}^-$ | —                 | Ионы, не обладающие ОВ свойствами |

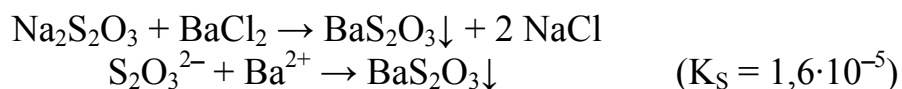
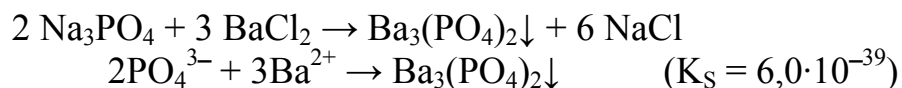
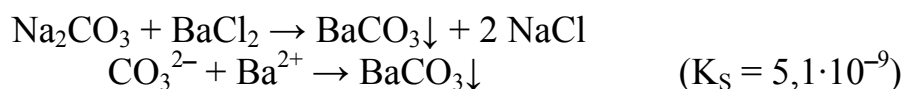
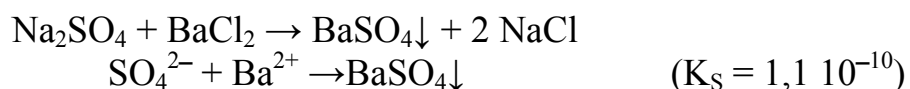
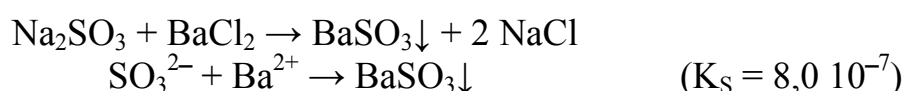
## 2.1. Качественный анализ анионов I–III аналитических групп

### *Качественные реакции обнаружения анионов*

#### ДЕЙСТВИЕ ГРУППОВОГО РЕАКТИВА $\text{BaCl}_2$ НА АНИОНЫ I АНАЛИТИЧЕСКОЙ ГРУППЫ

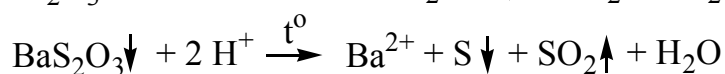
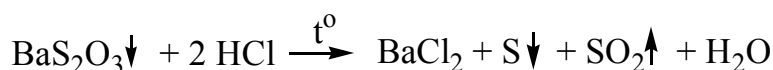
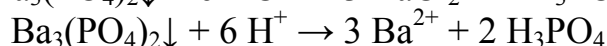
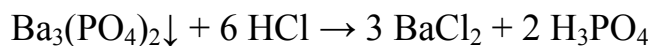
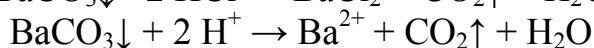
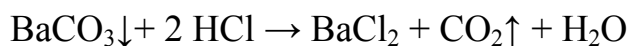
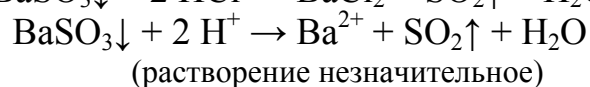
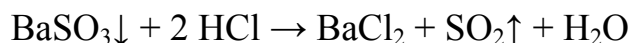
Анионы I аналитической группы с раствором барий хлорида образуют осадки белого цвета, которые легко растворяются в растворах сильных кислот ( $\text{HNO}_3$  или  $\text{HCl}$ ), за исключением  $\text{BaSO}_4$ . Причем  $\text{BaCO}_3$  растворяется с выделением соответствующего газа.

Осаждение анионов общим групповым реактивом может быть представлено следующими уравнениями:



**ОПЫТ:** В 5 пробирок помещают по 5 капель растворов солей, содержащих анионы  $\text{SO}_4^{2-}$ ,  $\text{PO}_4^{3-}$ ,  $\text{CO}_3^{2-}$ ,  $\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$ ,  $\text{SO}_3^{2-}$ , добавляют по 2–3 капли раствора  $\text{BaCl}_2$ . Наблюдают выпадение осадков.

Изучают отношение выпавших осадков к разбавленному раствору соляной кислоты (HCl):



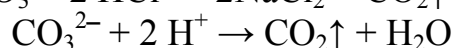
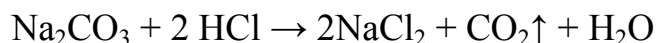
осадок растворим при нагревании

**ОПЫТ:** К полученным осадкам добавляют по каплям раствор соляной кислоты до их растворения.

#### *Специфические реакции анионов I аналитической группы*

##### РЕАКЦИЯ КАРБОНАТ-ИОНА ( $\text{CO}_3^{2-}$ )

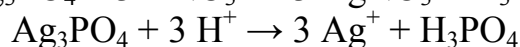
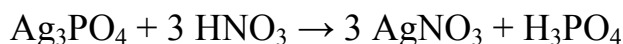
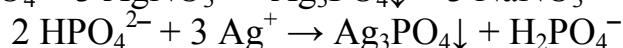
Важнейшей реакцией на карбонат-ион является реакция взаимодействия карбонатов с разбавленными минеральными кислотами:



**ОПЫТ:** В пробирку помещают 5 капель раствора натрий карбоната и приливают 2 капли раствора соляной кислоты. Наблюдают выделение бесцветного газа.

##### РЕАКЦИИ ФОСФАТ-ИОНА ( $\text{PO}_4^{3-}$ )

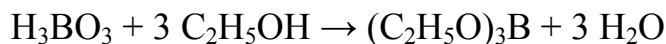
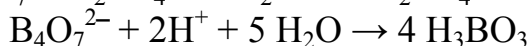
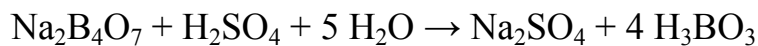
Раствор серебро (I) нитрата  $\text{AgNO}_3$  образует с растворами солей фосфорной кислоты желтый осадок серебро (I) фосфата, растворимый в азотной кислоте:



**ОПЫТ:** В пробирку помещают 4–5 капель раствора натрий гидрофосфата и добавляют 1–2 капли раствора серебро (I) нитрата. Наблюдают выпадение осадка и проверяют его растворимость в азотной кислоте.

## РЕАКЦИИ ТЕТРАБОРАТ-ИОНА ( $\text{B}_4\text{O}_7^{2-}$ )

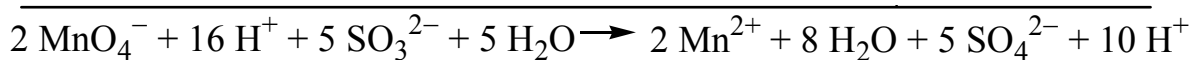
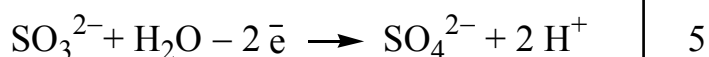
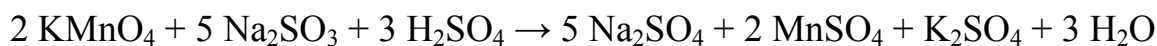
В присутствии серной кислоты и этилового спирта тетраборат-ионы образуют борный эфир, который окрашивает пламя в зеленый цвет:



**ОПЫТ:** В фарфоровую чашку помещают один шпатель кристаллов борной кислоты  $\text{H}_3\text{BO}_3$ . Туда же прибавляют несколько капель концентрированной серной кислоты и 2 мл этилового спирта. Смесь перемешивают стеклянной палочкой и поджигают.

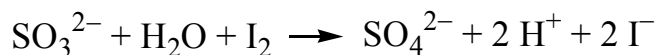
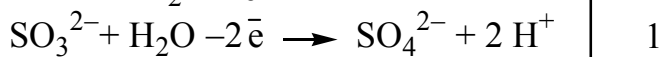
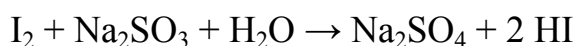
## РЕАКЦИИ СУЛЬФИТ-ИОНА ( $\text{SO}_3^{2-}$ )

1. Калий перманганат в кислом растворе окисляет сульфит-ион в сульфат-ион, восстанавливаясь при этом до бесцветного иона  $\text{Mn}^{2+}$ :



**ОПЫТ:** К раствору натрий сульфита приливают 5–6 капель серной кислоты и 3–4 капли раствора калий перманганата. Наблюдают обесцвечивание раствора.

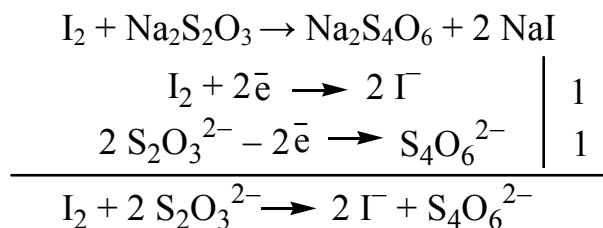
2. Иодная вода обесцвечивается сульфит-ионом вследствие восстановления  $\text{I}_2$  до  $\text{I}^-$ :



**ОПЫТ:** К небольшому количеству кристаллического натрий сульфита приливают 5–6 капель 2 н.  $\text{HCl}$  и добавляют по каплям раствор йода. Наблюдают его обесцвечивание.

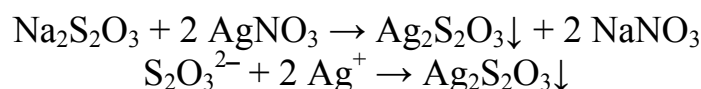
## РЕАКЦИИ ТИОСУЛЬФАТ-ИОНА ( $\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$ )

1. Иодная вода обесцвечивается тиосульфат-ионом вследствие восстановления  $\text{I}_2$  до  $\text{I}^-$ :

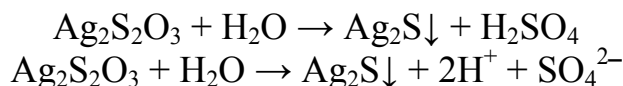


**ОПЫТ:** К 5–6 каплям раствора натрия тиосульфата добавляют иодную воду. Наблюдают ее обесцвечивание.

**2.** Серебро (I) нитрат образует в растворах тиосульфатов белый осадок  $\text{Ag}_2\text{S}_2\text{O}_3$ :



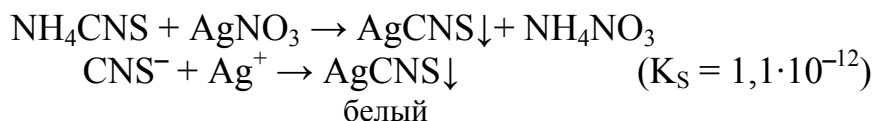
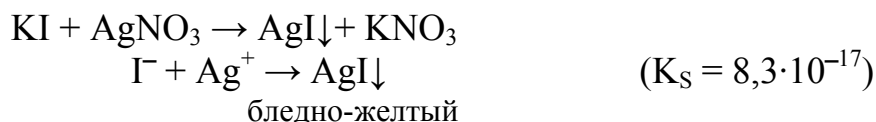
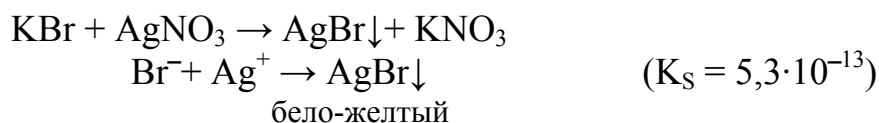
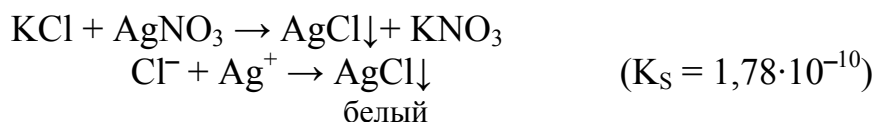
Осадок постепенно бурет и в конце концов становится черным вследствие образования серебро (I) сульфида  $\text{Ag}_2\text{S}$ :



**ОПЫТ:** К 5–6 каплям раствора натрия тиосульфата приливают избыток раствора серебро (I) нитрата. Наблюдают образование осадка.

### ДЕЙСТВИЕ ГРУППОВОГО РЕАКТИВА $\text{AgNO}_3$ НА АНИОНЫ II АНАЛИТИЧЕСКОЙ ГРУППЫ

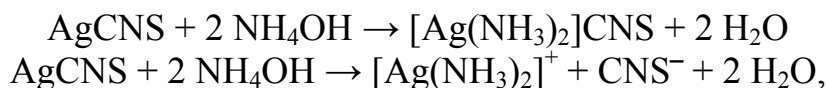
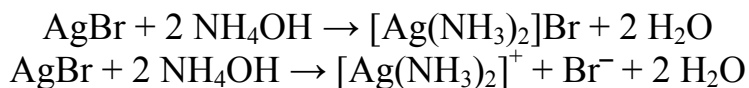
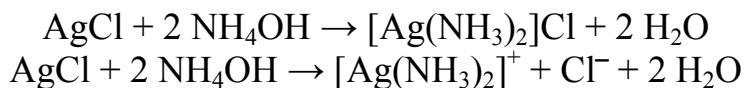
С анионами второй аналитической группы серебро (I) нитрат в азотнокислой среде образует осадки:



**ОПЫТ:** В четыре пробирки, добавляют по 5–6 капель растворов солей, содержащих  $\text{Cl}^-$ ,  $\text{Br}^-$ ,  $\text{I}^-$ ,  $\text{CNS}^-$ , приливают по 2–3 капли 2 н.  $\text{HNO}_3$  и по 2–3 капли раствора  $\text{AgNO}_3$ . Наблюдают образование соответствующих осадков.

*Отношение выпавших осадков к раствору NH<sub>4</sub>OH.*

Сравнив значение K<sub>s</sub>, можно сделать вывод о том, какой из осадков является наиболее растворимым, а какой — наименее. Серебро (I) хлорид хорошо растворяется в концентрированном аммиаке, серебро (I) бромид и роданид растворяются в избытке концентрированного аммиака:



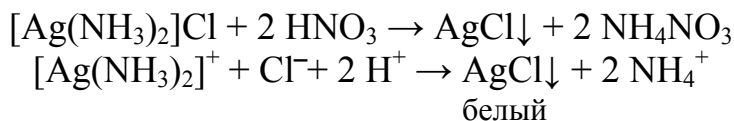
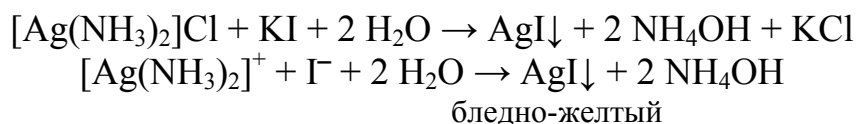
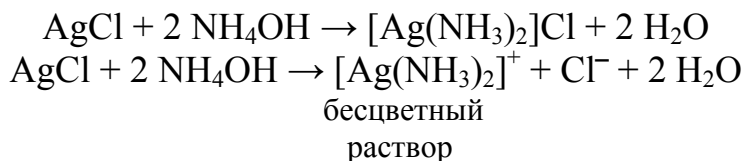
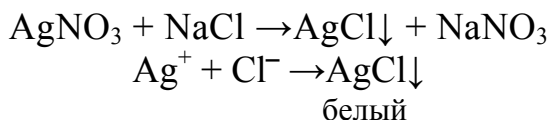
а серебро (I) иодид практически не растворяется, даже при большом избытке NH<sub>4</sub>OH.

**ОПЫТ:** К полученным осадкам добавляют избыток концентрированного аммиака и сравнивают их растворимость.

*Специфические реакции анионов II аналитической группы*

### РЕАКЦИИ ХЛОРИД-ИОНА (Cl<sup>-</sup>)

Растворимость осадка серебро (I) хлорида в растворе аммония гидроксида с образованием комплексного иона [Ag(NH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>]Cl и дальнейшее его разрушение раствором калий иодида или азотной кислотой является характерной реакцией на анионы Cl<sup>-</sup>. В лабораторно-клиническом анализе ею пользуются для количественного определения хлорид-ионов в крови и моче.

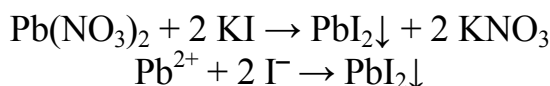


**ОПЫТ:** В пробирку помещают 3 капли раствора серебро (I) нитрата, прибавляют 2 капли раствора натрия хлорида. К образовавшемуся осадку

приливают по каплям раствор  $\text{NH}_4\text{OH}$  до полного растворения осадка. Полученный раствор делят на 2 пробирки. В первую добавляют 2–3 капли раствора калий иодида, а во вторую — 5–6 капель азотной кислоты. Наблюдают разрушение комплексных ионов и выпадение осадков.

### РЕАКЦИИ ИОДИД-ИОНА ( $\text{I}^-$ )

Одной из наиболее чувствительных реакций на иодид-ион является реакция с растворимой солью свинца, аналитическим эффектом которой является образование осадка ярко-желтого цвета:



Осадок растворим в горячей воде в уксусной среде. После охлаждения выпадают красивые золотистые кристаллы свинец (II) иодида.

Чаще эта реакция рассматривается как специфическая на катион свинца (II), позволяющая открывать его в присутствии катионов всех остальных аналитических групп катионов.

**ОПЫТ:** В пробирку вносят 5–6 капель раствора KI и 2–3 капли раствора  $\text{Pb}(\text{CH}_3\text{COO})_2$ . Наблюдают выпадение осадка.

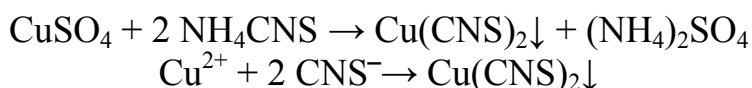
### РЕАКЦИИ РОДАНИД-ИОНА ( $\text{CNS}^-$ )

1. Соли трехвалентного железа в кислой среде окрашивают растворы роданистых соединений в кроваво-красный цвет вследствие образования малодиссоциированного соединения  $\text{Fe}(\text{CNS})_3$ :



**ОПЫТ:** К 4–5 каплям раствора  $\text{FeCl}_3$  добавляют 2–3 капли соляной кислоты и 1–2 капли раствора калий роданида или аммоний роданида. Наблюдают изменение цвета раствора.

2. При взаимодействии катионов меди (II) с аммоний роданидом  $\text{NH}_4\text{CNS}$  образуется черный осадок:



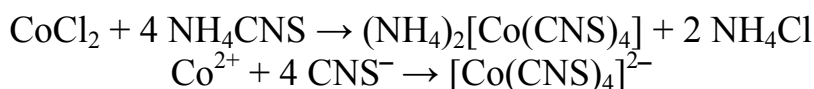
Осадок постепенно белеет вследствие его разложения:



**ОПЫТ:** К 4–5 каплям раствора соли  $\text{Cu}^{2+}$  добавляют 1–2 капли раствора аммоний роданида. Наблюдают образование осадка и последующее изменение его окраски.



3. При взаимодействии катионов кобальта (II) с насыщенным раствором аммоний роданида  $\text{NH}_4\text{CNS}$  образуется комплексное соединение лилового цвета. При добавлении амилового спирта на поверхность раствора всплывает интенсивно-синий спиртовой слой, окраска которого обусловлена наличием недиссоциированных молекул  $(\text{NH}_4)_2[\text{Co}(\text{CNS})_4]$ :



**ОПЫТ:** К 3–4 каплям раствора соли  $\text{Co}^{2+}$  приливают избыток насыщенного раствора  $\text{NH}_4\text{CNS}$  и 5 капель амилового спирта. Наблюдают образование темно-синего спиртового слоя.

### *Специфические реакции анионов III аналитической группы*

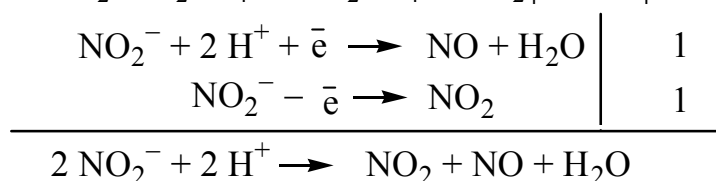
#### РЕАКЦИЯ НИТРАТ-ИОНА ( $\text{NO}_3^-$ )

Раствор дифениламина  $(\text{C}_6\text{H}_5)_2\text{NH}$  в концентрированной серной кислоте образует с нитрат-ионами интенсивно-синее окрашивание вследствие окисления дифениламина образующейся азотной кислотой.

**ОПЫТ:** На предметное стекло или в пробирку помещают 3 капли дифениламина в концентрированной серной кислоте и 2 капли раствора нитрата. Растворы смешивают стеклянной палочкой. Наблюдают появление интенсивно-синей окраски.

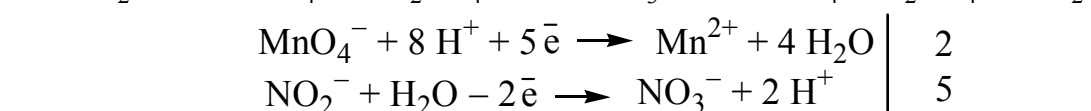
#### РЕАКЦИИ НИТРИТ-ИОНА ( $\text{NO}_2^-$ )

1. Разбавленные кислоты вытесняют из солей азотистую кислоту, которая разлагается при этом на воду и оксиды азота:



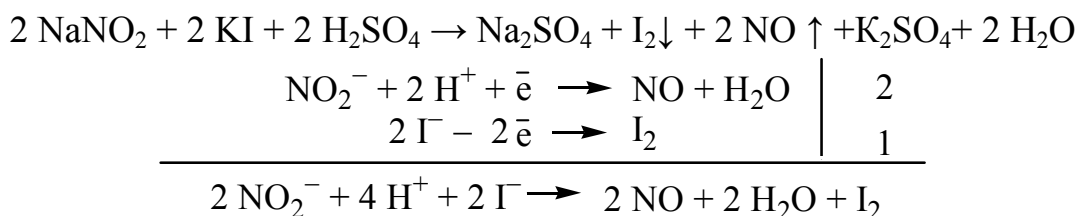
**ОПЫТ:** К 4–5 каплям раствора натрия нитрита прибавляют 8–10 капель серной кислоты. Наблюдают выделение бурого газа.

2. Калий перманганат  $\text{KMnO}_4$  в присутствии разбавленной серной кислоты взаимодействует с солями азотистой кислоты:



**ОПЫТ:** К 4–5 каплям раствора калий нитрита приливают 5–6 капель серной кислоты. К раствору добавляют по каплям раствор  $\text{KMnO}_4$ . Наблюдают обесцвечивание перманганат-иона.

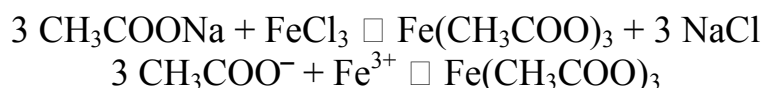
**3.** Калий иодид в кислой среде окисляется азотистой кислотой до свободного йода:



**ОПЫТ:** К 4–5 каплям раствора натрия нитрита добавляют 2–3 капли серной кислоты и 4–5 капель раствора калий иодида. Наблюдают появление бурого окрашивания раствора.

#### РЕАКЦИИ АЦЕТАТ-ИОНА ( $\text{CH}_3\text{COO}^-$ )

Железо (III) хлорид  $\text{FeCl}_3$  образует с раствором соли уксусной кислоты растворимую соль железа (III) ацетат чайно-красного цвета:



**ОПЫТ:** К 5 каплям раствора натрия ацетата прибавляют равный объем раствора железа (III) хлорида. Наблюдают изменение окраски раствора.

#### ФОРМА ОТЧЕТА:

1. Представить описание специфических и характерных реакций анионов, которое должно включать:

- а) уравнения реакций в молекулярной и молекулярно-ионной формах;
- б) условия проведения реакций;
- в) результаты наблюдений (аналитический эффект реакции).

2. Оформить контрольно-аналитическую задачу по следующему плану:

- а) схема систематического анализа;
- б) уравнение проведенных аналитических реакций и их аналитические эффекты;
- в) результаты выполненного анализа.

#### ВОПРОСЫ ДЛЯ САМОКОНТРОЛЯ ЗНАНИЙ:

1. На чем основана аналитическая классификация анионов?
2. Какие анионы проявляют свойства окислителей? Составьте соответствующие уравнения реакций.
3. Какие анионы образуют с катионом серебра осадки, нерастворимые в кислоте?

4. Что происходит при действии HCl на осадки солей бария с анионами первой группы?

5. Какими реакциями можно обнаружить  $\text{SO}_4^{2-}$ ,  $\text{SO}_3^{2-}$ ,  $\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$  при их совместном присутствии?

6. Как можно обнаружить  $\text{Cl}^-$ ,  $\text{Br}^-$ ,  $\text{I}^-$  при их совместном присутствии?

7. Как можно обнаружить анионы  $\text{NO}_3^-$ ,  $\text{NO}_2^-$ ,  $\text{CH}_3\text{COO}^-$ ?

## ПРИМЕРЫ РЕШЕНИЯ ТИПОВЫХ ЗАДАЧ

*Пример 1.* Необходимо определить анион натриевой соли, если при качественном анализе получены следующие внешние эффекты аналитических проб:

- 1) в водном растворе соли лакмус синее;
- 2)  $\text{BaCl}_2$  — белый осадок, который частично растворяется в HCl; при этом бурного выделения газа нет, но ощущается удушливый запах;
- 3) кислоты ( $\text{HCl}$ ,  $\text{H}_2\text{SO}_4$ ) — ощущается специфический удушливый запах выделяющегося газа;
- 4) растворы  $\text{KMnO}_4$  и йода (в присутствии  $\text{H}_2\text{SO}_4$ ) обесцвечиваются.

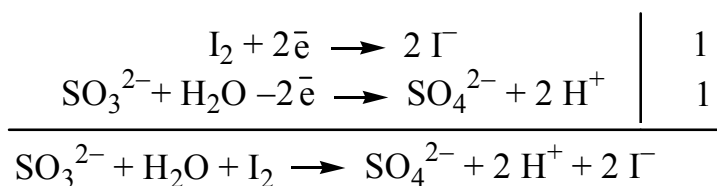
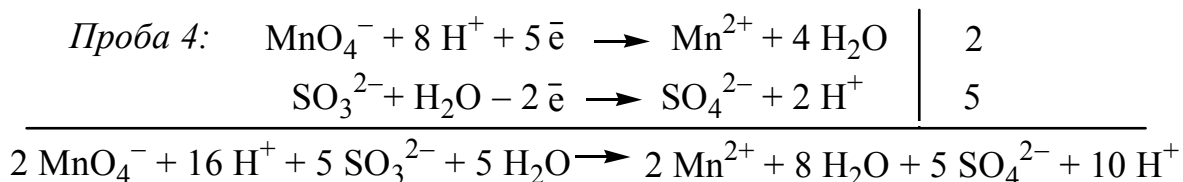
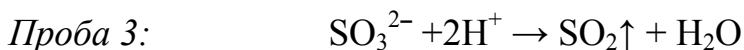
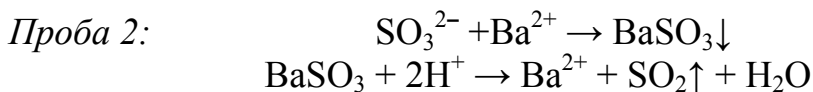
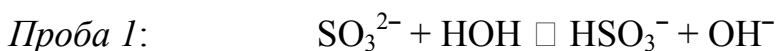
*Решение:*

Определяемый анион принадлежит слабой кислоте, так как водный раствор натриевой соли этой кислоты вследствие гидролиза имеет щелочную реакцию и окрашивает лакмус в синий цвет (проба 1).

Согласно результатам пробы 2, это анион I группы, в которой только  $\text{SO}_3^{2-}$  обладает способностью обесцвечивать  $\text{KMnO}_4$  и  $\text{I}_2$  в кислой среде. Значит, исследуемая соль —  $\text{Na}_2\text{SO}_3$  (натрий сульфит).

*Замечание.*  $\text{BaSO}_3$ , как соль слабой кислоты, растворяется в сильных кислотах. Частичное растворение осадка в пробе 2 вызвано окислением сульфит-иона до сульфат-иона, который с  $\text{BaCl}_2$  образует нерастворимый в кислотах осадок  $\text{BaSO}_4$ .

Запишем уравнения реакций:



## ГЛАВА 3

### АНАЛИЗ НЕИЗВЕСТНОГО ВЕЩЕСТВА

#### 3.1. Качественный анализ лекарственного препарата (неорганическая соль)

Анализ неорганического вещества (соли) сводится к открытию катиона и аниона. Около 0,3–0,5 г полученной для анализа соли измельчают и растворяют в 10–12 мл дистиллированной воды. Затем определяют реакцию среды в растворе при помощи универсальной индикаторной бумаги. Нейтральная реакция указывает на то, что вещество является солью сильной кислоты и сильного основания или же слабой кислоты и слабого основания ( $K_2SO_4$ ,  $NaCl$ ,  $CaCl_2$ ,  $CH_3COONH_4$  и др.). Если реакция среды в растворе кислая, то анализируемая соль образована слабым основанием и сильной кислотой ( $AlCl_3$ ,  $Pb(NO_3)_2$  и др.), а если среда щелочная, то соль образована сильным основанием и слабой кислотой ( $Na_2CO_3$ ,  $K_2S$  и др.).

После определения реакции среды в растворе приступают к открытию в нем катионов и анионов.

#### ОТКРЫТИЕ КАТИОНА

Анализ рекомендуется начинать с открытия катиона, так как часто открытый катион исключают некоторые анионы, а иногда и целые их группы. Например,  $Ba^{2+}$  или  $Pb^{2+}$  в кислом растворе делает невозможным присутствие иона  $SO_4^{2-}$ . Если же ион  $Ba^{2+}$  найден в растворе, имеющем нейтральную или щелочную реакцию, в нем не могут присутствовать и все остальные анионы первой группы.

Точно так же по наличию  $Ag^+$  в прозрачном растворе можно заключить об отсутствии анионов второй группы. Если к тому же реакция среды нейтральная, то не могут присутствовать и все анионы первой группы.

При открытии катиона сначала определяют принадлежность его к той или иной аналитической группе. Затем переходят к анализу найденной группы.

#### ОПРЕДЕЛЕНИЕ ГРУППЫ КАТИОНА

К 4–5 каплям исследуемого раствора прилейте 2–3 капли раствора  $Na_2CO_3$ . Если при этом осадок не выпадает, то в нем могут присутствовать только катионы первой группы ( $K^+$ ,  $Na^+$  или  $NH_4^+$ ). В этом случае из новых порций раствора открывают указанные ионы характерными для них реакциями (схема 1 систематического анализа смеси катионов первой аналитической группы).

Если при действии  $Na_2CO_3$  на исследуемый раствор анализируемого вещества осадок образуется, то к новой порции раствора приливают 3–4 капли разбавленной соляной кислоты и, в случае образования осадка, доливают сюда же  $HCl$  до полного осаждения хлоридов второй группы. Раствор

центрифугируют, центрифугат отбрасывают, а из полученного осадка открывают катионы серебра, свинца или ртути (I) по схеме 2 систематического анализа смеси катионов второй группы.

Если при действии на пробу раствором соляной кислоты осадка не образовалось (признак отсутствия в растворе катионов  $\text{Ag}^+$ ,  $\text{Pb}^{2+}$  и  $\text{Hg}_2^{2+}$ ), то к той же пробе приливают несколько капель разбавленной серной кислоты и нагревают. Выпадение осадка служит признаком наличия в растворе катионов  $\text{Ba}^{2+}$ ,  $\text{Sr}^{2+}$  или  $\text{Ca}^{2+}$ , которые открывают из новых порций первоначального раствора специфическими на них реакциями (схема 3 систематического анализа смеси катионов третьей аналитической группы).

Если при действии соляной и серной кислот на раствор осадков не образовалось, то к новой порции анализируемого раствора приливают несколько капель раствора щелочи, с которой (не в избытке) катионы четвертой, пятой и шестой групп образуют осадок. При испытании этого осадка на растворимость в избытке щелочи и водного раствора аммиака определяют принадлежность катионов к одной из указанных групп. Если осадок растворяется в избытке щелочи, катионы относятся к четвертой группе; если растворяется в водном аммиаке — к шестой группе; если не растворяется ни в избытке щелочи, ни в избытке водного аммиака — к пятой аналитической группе. Определив принадлежность катиона к одной из аналитических групп, приступают к его обнаружению из новой порции анализируемого раствора в соответствии со схемами 5, 6, 7 систематического анализа катионов четвертой, пятой и шестой групп.

## ОТКРЫТИЕ АНИОНА

Для открытия аниона большое значение имеет принадлежность обнаруженного катиона к той или иной аналитической группе. Если анализируемая соль содержит катион первой или третьей группы, то анион открывают непосредственно из исследуемого раствора. Для этого сначала устанавливают группу, к которой принадлежит искомый анион, а затем определяют его с помощью характерных реакций.

Если анализируемая соль содержит катион второй, четвертой, пятой или шестой групп, то его необходимо полностью удалить из раствора. Это надо сделать потому, что некоторые катионы тяжелых металлов мешают открытию тех или иных анионов, так как взаимодействуют с прибавляемыми реактивами на анионы. Удалить катионы тяжелых металлов можно осаждением их насыщенным раствором соды  $\text{Na}_2\text{CO}_3$ . Для этого к 15–20 каплям исследуемого раствора добавляют 7–8 капель раствора соды и кипятят 2–3 минуты. Выпавший осадок центрифугируют и отбрасывают.

Полученный центрифугат делят на 3 части:

а) в одну часть приливают разбавленную  $\text{HNO}_3$  или  $\text{CH}_3\text{COOH}$  до нейтральной реакции. Раствор кипятят для удаления  $\text{CO}_2$ ; используют эту порцию для открытия анионов первой группы;

б) к другой части прибавляют разбавленную  $\text{HNO}_3$  до кислой реакции. Эту порцию используют для открытия анионов второй группы;

в) в третью часть приливают разбавленную  $\text{H}_2\text{SO}_4$  до нейтральной реакции и кипятят ее для удаления  $\text{CO}_2$ . Эту порцию используют для открытия анионов третьей группы.

## ОПРЕДЕЛЕНИЕ ГРУППЫ АНИОНА

1. К 2–3 каплям нейтрального раствора или первоначального раствора (при отсутствии катионов тяжелых металлов) добавляют несколько капель раствора  $\text{BaCl}_2$ . Если осадок выпадает, значит, присутствуют анионы первой группы ( $\text{SO}_4^{2-}$ ,  $\text{SO}_3^{2-}$ ,  $\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$ ,  $\text{CO}_3^{2-}$ ,  $\text{SiO}_3^{2-}$ ,  $\text{PO}_4^{3-}$ ), если же осадок не выпадает, то их нет.

2. К 2–3 каплям кислого раствора или подкисленного азотной кислотой первоначального раствора (при отсутствии катионов тяжелых металлов) добавляют несколько капель раствора  $\text{AgNO}_3$ . Выпадение осадка указывает на присутствие анионов второй группы ( $\text{Cl}^-$ ,  $\text{Br}^-$ ,  $\text{I}^-$ ,  $\text{S}^{2-}$ ).

3. В нейтральном или в нейтрализованном разбавленной  $\text{H}_2\text{SO}_4$  первоначальном растворе (при отсутствии катионов тяжелых металлов) открывают анионы третьей группы ( $\text{NO}_3^-$ ,  $\text{NO}_2^-$ ,  $\text{CH}_3\text{COO}^-$ ).

Установив группу, к которой принадлежит анион исследуемой соли, проводят специфические реакции на анионы дробным методом.

*Пример 1.* Реакция водного раствора анализируемого вещества нейтральная. При действии на отдельную пробу этого раствора раствором  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  осадка не образовалось. Отсюда делаем вывод, что в растворе могут быть катионы  $\text{Na}^+$ ,  $\text{K}^+$ , или  $\text{NH}_4^+$ , а анализируемое вещество представляет собой аммонийную соль слабой кислоты или соль сильной кислоты и щелочного металла. При испытании раствора на катионы обнаружен  $\text{K}^+$ ; следовательно, в качестве аниона может быть только кислотный остаток сильной кислоты.

Приливаем к раствору: а) раствор  $\text{BaCl}_2$  — осадка не образовалось (отсутствие анионов первой группы), б) раствор  $\text{AgNO}_3$  — выпал желтый осадок, который указывает на наличие в растворе анионов  $\text{I}^-$ .

Таким образом, анализируемое нами соединение —  $\text{KI}$ .

*Пример 2.* Реакция раствора щелочная; при действии на него соляной кислотой осадка не образовалось, а с серной кислотой выпал мелкокристаллический осадок. Следовательно, в качестве катионов в растворе могут быть  $\text{Ba}^{2+}$ ,  $\text{Sr}^{2+}$  или  $\text{Ca}^{2+}$ . Из отдельных порций раствора производим открытие каждого из них. Обнаружены катионы бария.

Приступаем к открытию анионов. Наличие анионов первой группы исключено, т. к. соли бария и этих анионов нерастворимы в воде. Кроме того, исключается наличие анионов сильных кислот:  $\text{Cl}^-$ ,  $\text{Br}^-$ ,  $\text{I}^-$ ,  $\text{NO}_3^-$ , т.к. растворы этих солей имеют нейтральную реакцию среды. Следовательно, раствор должен содержать анионы  $\text{NO}_2^-$  или  $\text{CH}_3\text{COO}^-$ . При помощи специфической реакции был обнаружен ацетат-ион.

Таким образом, анализируемое нами соединение —  $\text{Ba}(\text{CH}_3\text{COO})_2$ .

#### ФОРМА ОТЧЕТА:

1. Представить подробное описание всех этапов выполненного анализа неизвестной сухой соли, которое должно включать:

- а) определение реакции среды раствора соли;
- б) определение аналитической группы катиона;
- в) определение катиона соли путем проведения систематического анализа соответствующей группы катионов;
- г) определение аналитической группы аниона;
- д) определение аниона характерными или специфическими реакциями;
- е) представить уравнения всех выполненных аналитических реакций в молекулярном и молекулярно-ионном виде. В уравнениях окислительно-восстановительных реакций коэффициенты расставить методом полуреакций.

#### ВОПРОСЫ ДЛЯ САМОКОНТРОЛЯ ЗНАНИЙ:

1. Какая соль содержится в растворе, если
- а) реакция среды нейтральная;
  - б) при добавлении к порции анализируемого раствора избытка  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  осадок не образовался.
  - в) при добавлении к порции анализируемого раствора свежеприготовленного  $\text{Na}_3[\text{Co}(\text{NO}_2)_6]$  выпал мелкокристаллический желтый осадок;
  - г) при добавлении к раствору барий хлорида — осадок не образовался;
  - д) при добавлении  $\text{AgNO}_3$  в азотнокислой среде выпал белый творожистый осадок, растворимый в избытке водного раствора аммиака.

## РАЗДЕЛ III

### ХИМИЧЕСКИЕ МЕТОДЫ КОЛИЧЕСТВЕННОГО АНАЛИЗА

#### ГЛАВА 1

#### ВЫПОЛНЕНИЕ ИЗМЕРЕНИЙ И ОБРАБОТКА РЕЗУЛЬТАТОВ ХИМИЧЕСКОГО АНАЛИЗА

##### 1.1. Измерение аналитического сигнала

Первые этапы химического анализа — это отбор и подготовка пробы к анализу. После этих двух стадий наступает стадия, на которой определяют концентрацию или количества компонента. Для этого измеряют аналитический сигнал — физическую величину, функционально связанную с содержанием компонента. Это может быть сила тока, ЭДС системы, оптическая плотность, интенсивность излучения и т. д. Среднее из результатов измерений физической величины, функционально связанной с содержанием определяемого компонента — это и есть аналитический сигнал.

При обнаружении какого-либо вещества надежно фиксируют появление аналитического сигнала, при определении количества вещества измеряют величину сигнала.

Функциональная зависимость аналитический сигнал — содержание  $y = f(C)$  устанавливается расчетным или опытным путем и может быть представлена в виде формулы, таблицы или графика. Содержание при этом может быть выражено по-разному — через абсолютное количество определяемого компонента в молях (моль, ммоль, мкмоль), единицах массы (г, мг, мкг, нг, пг) или через соответствующие молярные (М, mM, мкМ), процентные концентрации и концентрации по массе на объем (г/л, мг/л, мг/мл, мкг/мл и т. д.).

Важно при этом фиксировать полезный аналитический сигнал, равный разности измеренного аналитического сигнала и аналитического сигнала фона. Аналитический сигнал фона — это аналитический сигнал, обусловленный примесями определяемого компонента (в реактивах, растворителе), а также компонентов, мешающих определению (в том числе в матрице анализируемого образца). В аналитический сигнал фона включаются обычно также «шумы» приборов, т.е. сигналы, возникающие в измерительных приборах, усилителях и другой аппаратуре, не имеющие отношения к определяемому компоненту, но накладывающиеся на его собственный аналитический сигнал. Задача аналитика состоит в том, чтобы максимально снизить величину аналитического сигнала фона и сделать стабильными и минимальными его колебания. Часто величину аналитического сигнала фона учитывают при проведении контрольного опыта («холостого опыта»), когда через все стадии химического анализа проводится проба, не содержащая определяемого компонента.



Измерив аналитический сигнал и используя существующую между ним и содержанием функциональную зависимость, находят содержание определяемого компонента.

Обычно при этом применяют один из трех методов: метод градуировочного графика, метод стандартов или метод добавок.

Наиболее часто используют метод градуировочного графика. В этом методе строят график в координатах аналитический сигнал — содержание компонента с использованием образцов сравнения с различным и точно известным содержанием определяемого компонента. Затем, измерив величину аналитического сигнала анализируемой пробы, находят неизвестное содержание определяемого компонента по градуировочному графику (рисунок 21).

Заметим, что здесь и далее используют образцы сравнения. Это могут быть образцы, приготовленные из химически чистых, устойчивых веществ известного состава (стандартные вещества). Содержание определяемого компонента тогда вычисляют по химической формуле стандартного вещества. Возможно, приготовление образцов сравнения в отдельной лаборатории, учреждении, отрасли, когда содержание компонента устанавливают разными методами, на разных приборах многие специалисты. Наиболее надежные результаты получают, когда в качестве образцов сравнения используют стандартные образцы (СО) — специально приготовленные материалы, состав и свойства которых достоверно установлены и официально аттестованы специальными метрологическими учреждениями.

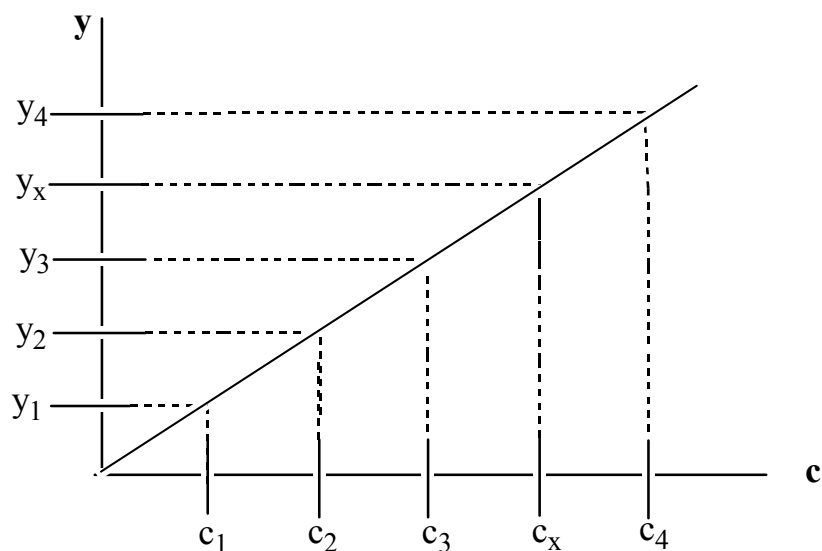


Рисунок 21 — Метод градуировочного графика

Другим методом определения неизвестной концентрации компонента является «метод стандартов». В этом случае измеряют величины аналитических сигналов в образце сравнения с известным содержанием компонента и в анализируемой пробе. При условии, что аналитический сигнал пря-

мо пропорционален содержанию определяемого компонента, можно записать:  $y_{OC} = S \cdot C_{OC}$  и  $y_x = S \cdot C_x$ , где  $S$  — коэффициент пропорциональности. Если определенная в совершенно идентичных условиях величина  $S$  заранее известна, то можно произвести расчет по формуле  $C_x = y_x/S$ . Обычно же используют соотношение  $y_{OC}/y_x = C_{OC}/C_x$ , откуда  $C_x = y_x \cdot C_{OC} / y_{OC}$ .

В тех случаях, когда матрица образца влияет на величину аналитического сигнала, пропорционально увеличивая или уменьшая его, для устранения этого влияния часто используют метод добавок. На практике, как правило, применяют графический вариант метода добавок.

При этом для определения компонента графическим методом берут  $n$  аликвот анализируемой пробы: 1, 2, 3,...,  $n$ . В аликвоты 2, 3,...,  $n$  вводят известные, возрастающие количества определяемого компонента. Во всех аликвотах измеряют аналитический сигнал и строят график в координатах аналитический сигнал — содержание определяемого компонента; приняв за условный нуль содержание определяемого компонента в аликвоте без добавки (аликвота 1). Экстраполяция полученной прямой до пересечения с осью абсцисс дает отрезок, расположенный влево от условного нуля координат, величина которого в выбранном масштабе и единицах измерения соответствует искомому содержанию ( $C_x$ ) определяемого компонента (рисунок 22).

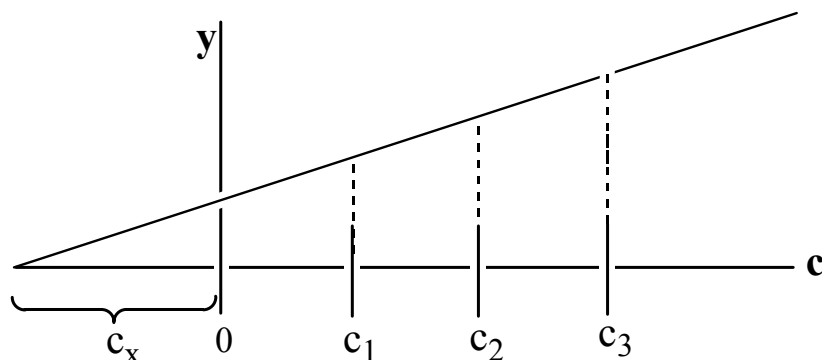


Рисунок 22 — Метод добавок

При построении градуировочного графика по образцам сравнения может иметь место значительный разброс результатов измерения, особенно при работе с малыми концентрациями определяемых веществ. Это затрудняет определение правильного хода градуировочного графика, который может быть в таком случае построен только по методу наименьших квадратов (МНК).

Основное положение МНК состоит в следующем. Пусть требуется описать экспериментальную зависимость теоретической кривой. Тогда среди всего семейства возможных кривых оптимальной будет такая, для которой сумма квадратов отклонений точек от кривой ( $\delta$ ) будет минимальна:

$$\sum_{i=1}^m \delta_i^2 = \min. \quad (1)$$

Под «отклонением точки от кривой» понимается длина отрезка прямой, параллельной оси ординат, от экспериментальной точки до пересечения с теоретической кривой.

В химическом анализе чаще всего используют прямолинейные градуировочные графики, построенные для определенного диапазона *определяемых содержаний*, т. е. в области значений определяемых содержаний, предусмотренных данной методикой. Уравнение прямой можно записать в виде  $y = a + bx$ . Если мы имеем  $m$  экспериментальных точек  $(x_1, y_1); (x_2, y_2); \dots (x_m, y_m)$ , то, используя постулат МНК, можем найти параметры прямой  $a$  и  $b$ , обеспечивающие выполнение условия (1) и, следовательно, наилучшим образом удовлетворяющие экспериментальным данным. Можно показать, что условие (1) выполняется, если (суммирование ведется по  $i$  от 1 до  $m$ ).

$$a = \frac{\sum y_i \sum x_i^2 - \sum x_i \sum x_i y_i}{m \sum x_i^2 - (\sum x_i)^2}, \quad (2)$$

$$b = \frac{m \sum x_i y_i - \sum x_i \sum y_i}{m \sum x_i^2 - (\sum x_i)^2}. \quad (3)$$

Для градуировочной прямой, проходящей через начало координат и описываемой уравнением  $y = bx$ , по методу наименьших квадратов  $b$  равно:

$$b = \frac{\sum x_i y_i}{\sum x_i^2}. \quad (4)$$

Заметим, что параметры  $a$  и  $b$  находятся тем точнее и, следовательно, построенный градуировочный график тем ближе к теоретическому, чем в более широком диапазоне определяемых содержаний строится график и чем большее число образцов сравнения  $m$  было взято для его построения.

При выполнении экспериментальных работ величину аналитического сигнала измеряют несколько раз в идентичных условиях, т. е. имеется  $n$  параллельных измерений. Обычно экспериментатор имеет  $n$  данных как в случае промежуточных измерений аналитического сигнала (например, при построении градуировочного графика), так и  $n$  конечных результатов химического анализа (обычно количество или концентрация определяемого компонента).

Все эти данные обрабатывают с применением методов математической статистики.

## 1.2. Обработка результатов эксперимента методом математической статистики

С какой бы тщательностью не проводилось то или иное количественное определение, полученный результат, как правило, всегда несколько отличается от действительного содержания определяемого вещества, т.е. содержит некоторую ошибку.

**СТАТИСТИЧЕСКАЯ ОБРАБОТКА** результатов анализа позволяет существенно уменьшить влияние случайных ошибок на результат измерения. Она позволяет представить результаты многих определений в компактной форме и оценить надежность полученных результатов, т.е. степень их соответствия истинному содержанию элемента в образе.

Общепринятой является ниже приведенная методика статистической обработки результатов анализа:

1) расчет среднего арифметического значения определяемой величины ( $X_{i\text{cp}}$ ):

$$X_{i\text{cp}} = \sum X_i / n, \quad (5)$$

где  $n$  — число измерений;

2) расчет отклонения отдельных измерений от среднего значения ( $d_i$ ):

$$d_i = X_i - X_{i\text{cp}}. \quad (6)$$

3) расчет стандартного отклонения или средней квадратической ошибки ( $s$ ):

$$s^2 = \frac{\sum d_i^2}{nf}; \quad (7)$$

$$s = \sqrt{s^2}. \quad (8)$$

где  $f = n - 1$  — число степеней свободы;

4) расчет доверительного интервала результата среднего отклонения ( $\varepsilon_\alpha$ ), являющегося максимальной случайной ошибкой определения. Сущность этого понятия состоит в том, что при некоторой заданной вероятности и заданном числе степеней свободы  $f$  результат отдельного измерения  $X$  попадает в интервал  $X_{\text{cp}} \pm 2s$ .

Доверительный интервал рассчитывается по формуле

$$\varepsilon_\alpha = \pm ts, \quad (9)$$

где  $t$  — критерий Стьюдента (приложение 4).

Границы, внутри которых может заключаться каждая определяемая величина  $X$  (границы доверительного интервала), определяются формулой:

$$X = X_{\text{cp}} \pm st \quad (10)$$

**ПРИМЕР:** по результатам трех параллельных титрований рассчитать массу вещества в растворе:  $m_1 = 0,0583$  г;  $m_2 = 0,0590$  г;  $m_3 = 0,0578$  г.

1) найдем среднее арифметическое значение искомой величины:

$$m = \frac{m_1 + m_2 + m_3}{3} = \frac{0,0583 + 0,0590 + 0,0578}{3} = 0,0584 \text{ г}$$

2) рассчитаем отклонения отдельных измерений от среднего значения:

$$d_1 = 0,0583 - 0,0584 = -0,0001$$

$$d_2 = 0,0590 - 0,0584 = 0,0006$$

$$d_3 = 0,0578 - 0,0584 = -0,0006$$

3) вычислим стандартное отклонение и среднюю квадратичную ошибку:

$$s^2 = \frac{(-0,0001)^2 + (0,0006)^2 + (-0,0006)^2}{3(3-1)} = 12,2 \cdot 10^{-8}$$

$$s = \sqrt{s^2} = \sqrt{12,2 \cdot 10^{-8}} = 3,49 \cdot 10^{-4}$$

4) найдем доверительный интервал, принимая заданную вероятность равной 0,95; в этом случае при трех параллельных измерениях коэффициент Стьюдента равен 4,30.

$$\varepsilon_\alpha = \pm 0,000349 \cdot 4,30 = \pm 0,00150$$

*Ответ аналитической задачи должен быть представлен так:*

$$m(\text{в-ва}) = 0,0584 \pm 0,00150 \text{ (г)}$$

## ГЛАВА 2 ТИТРИМЕТРИЧЕСКИЕ МЕТОДЫ АНАЛИЗА

### 2.1. Кисотно-основное титрование в водных растворах

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



По этому методу, пользуясь титрантом какой-либо кислоты, выполняют количественное определение щелочей (ацидиметрия) или, пользуясь титрантом щелочи, количественно определяют кислоты (алкалиметрия). При помощи этого метода проводят ряд других определений, например, определения некоторых солей, имеющих подобно  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  и  $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7$ , сильнощелочную реакцию вследствие гидролиза и потому титрующихся кислотами. Кислотно-основное титрование позволяет решать многие задачи, возникающие при клиническом анализе биологических жидкостей, как при постановке диагноза, так и при лечении больных. Определение кислотности желудочного сока, буферной емкости крови и спинномозговой жидкости — примеры использования кислотно-основного титрования в клинической практике. Кроме того, при помощи метода нейтрализации можно ана-

лизировать лекарственные вещества, устанавливать доброкачественность продуктов питания (например, молока). Большое значение имеет рассматриваемый метод при санитарно-гигиенической оценке объектов окружающей среды. Промышленные стоки могут содержать как кислые, так и щелочные продукты. Закисление или защелачивание природных водоемов и почвы может привести к необратимым последствиям, в связи с чем контроль кислотно-основного баланса чрезвычайно важен.

### 2.1.1. Ацидиметрическое титрование

#### Лабораторная работа № 1

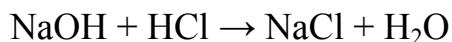
*Установление титра и нормальности рабочего раствора соляной кислоты по стандартному раствору натрий тетрабората*

##### 1. Уравнение реакции, лежащей в основе определения:

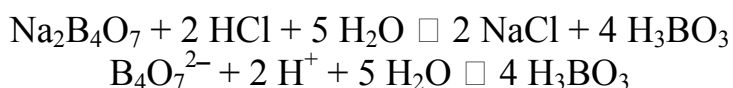
При растворении в воде бура сильно гидролизуется по аниону с образованием слабой борной кислоты:



При титровании соляной кислотой равновесие гидролиза смещается практически нацело вправо, т. к. щелочь, выделяющаяся при гидролизе, нейтрализуется кислотой:



Суммируя эти два уравнения, получаем:



2. *Выбор индикатора:* раствор в точке эквивалентности содержит NaCl и свободную  $\text{H}_3\text{BO}_3$ , которая обуславливает слабокислотную реакцию среды. Поэтому титрование необходимо выполнять в присутствии метило-ранжа (приложение 7).

##### 3. Порядок титрования:

а) выливают из бюретки дистиллированную воду, ополаскивают ее изнутри приготовленным раствором HCl и заполняют до нулевой отметки. Следят за тем, чтобы в носике бюретки не было пузырьков воздуха;

б) готовят пробы раствора натрий тетрабората для титрования. Из общей лабораторной склянки в чистую сухую емкость переносят около 50 мл раствора. Аналитическую пипетку предварительно ополаскивают раствором натрий тетрабората, который затем сливают. Подготовленной таким образом пипеткой переносят по 10 мл раствора в каждую из трех колб для титрования. В каждую колбу добавляют по 1–2 капли индикатора метилового оранжевого;

в) титруют раствор натрий тетрабората раствором HCl из бюретки. Первое титрование носит ориентировочный характер. Вначале титрант добавляют небольшими порциями из бюретки, постоянно перемешивая содержимое колбы, а к концу — по каплям, внимательно наблюдая за изменением окраски раствора. Титрование заканчивают, когда от 1 капли титранта произойдет изменение окраски из желтой в оранжевую. Второе и последующие титрования проводят более точно. Титрование повторяют до тех пор, пока не будет получено три сходящихся, т.е. отличающихся друг от друга не более чем на 0,1 мл, результата. Результаты записывают в таблицу 6.

Таблица 6 — Результаты титрования рабочего раствора HCl стандартным раствором  $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7$

| № | V( $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7$ )<br>мл | V(HCl)<br>мл | V <sub>сред</sub> (HCl)<br>мл | C <sub>н</sub> (HCl)<br>моль/л | T(HCl)<br>г/мл |
|---|----------------------------------------------|--------------|-------------------------------|--------------------------------|----------------|
| 1 | 10,0                                         |              |                               |                                |                |
| 2 | 10,0                                         |              |                               |                                |                |
| 3 | 10,0                                         |              |                               |                                |                |

г) объем раствора HCl, пошедший на титрование, находят как среднее арифметическое из 3-х результатов:

$$V_{\text{средний}}(\text{HCl}) = \frac{V_1 + V_2 + V_3}{3}$$

Вычисления нормальности и титра производят с использованием закона эквивалентов:

$$C_{\text{н}}(\text{HCl}) \cdot V(\text{HCl}) = C_{\text{н}}(\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7) \cdot V(\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7)$$

$$C_{\text{н}}(\text{HCl}) = \frac{C_{\text{н}}(\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7) \cdot V(\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7)}{V(\text{HCl})}$$

$$T(\text{HCl}) = \frac{C_{\text{н}}(\text{HCl}) \cdot M_{\text{э}}(\text{HCl})}{1000}$$

Результаты вычислений так же заносят в таблицу 6.

## Лабораторная работа № 2

### Определение массы KOH в исследуемом растворе

Получите у лаборанта исследуемый раствор KOH в мерной колбе на 50 мл. Доведите объем в колбе до метки, приливая дистиллированную воду; перемешайте раствор, закрыв колбу пробкой. Используя аналитическую пипетку, перенесите в каждую колбу для титрования по 10 мл исследуемого раствора и добавьте по 4 капли индикатора фенолфталеина.

Титрование исследуемого раствора выполняется рабочим раствором соляной кислоты. Результаты титрования занесите в таблицу 7.

Таблица 7 — Результаты титрования исследуемого раствора КОН рабочим раствором HCl

| № | V(KOH)<br>мл | V(HCl)<br>мл | C <sub>н</sub> (KOH)<br>моль/л | T(KOH)<br>г/мл | m(KOH)<br>г |
|---|--------------|--------------|--------------------------------|----------------|-------------|
| 1 |              |              |                                |                |             |
| 2 |              |              |                                |                |             |
| 3 |              |              |                                |                |             |

Массу КОН в исследуемом растворе рассчитывают по формуле:

$$m(\text{KOH}) = T(\text{KOH}) \cdot V(\text{KOH}), \text{ где } V = 50 \text{ мл.}$$

Выполняют статистическую обработку результатов.

#### ФОРМА ОТЧЕТА:

1. Изложить теоретические основы метода.
2. Привести уравнения реакций, лежащих в основе выполненных определений в молекулярной и молекулярно-ионной формах.
3. Заполнить таблицы, приведенные в методических указаниях.
4. Привести расчеты титров и нормальностей рабочих растворов HCl и NaOH.
5. Привести расчеты масс веществ, содержащихся в исследуемых растворах.
6. Выполнить статистическую обработку полученных результатов.

#### ВОПРОСЫ ДЛЯ САМОКОНТРОЛЯ ЗНАНИЙ:

1. Методы количественного анализа: весовой (гравиметрический); объемный (титриметрический).
2. Основные понятия объемного анализа: титрование, титрант, точка эквивалентности. Закон эквивалентов.
3. Требование к реакциям, применяемым в титриметрическом анализе.
4. Классификация методов титриметрического анализа.
5. Метод кислотно-основного титрования (метод нейтрализации).
6. Расчеты в титриметрическом анализе.
7. Какие факторы определяют выбор индикатора при кислотно-основном титровании?
8. Какие стандартные растворы применяются при кислотно-основном титровании?



**Расчетные задачи:**

1. Какую массу дигидрата щавелевой кислоты  $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  нужно взять, чтобы на ее титрование расходовалось 20 мл 0,1 М раствора NaOH ( $M(\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}) = 126 \text{ г/моль}$ )?

*Ответ:* 0,1260 г

2. Определите молярную концентрацию раствора KOH, если на титрование 15,00 мл его израсходовано 18,70 мл раствора HCl с титром, равным 0,002864 г/мл.

*Ответ:* 0,09782 моль/л

3. Навеску технического натрий карбоната массой 1,600 г растворили в мерной колбе вместимостью 250,0 мл. На титрование 10,00 мл полученного раствора в присутствии метилового оранжевого затрачено 12,00 мл раствора соляной кислоты с молярной концентрацией 0,1000 моль/л. Рассчитайте массовую долю основного вещества в навеске.

*Ответ:* 99,36 %

4. На титрование 0,2860 г  $\text{Na}_2\text{CO}_3 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$  в присутствии метилового оранжевого израсходовано 24,10 мл раствора HCl. Рассчитайте молярную концентрацию и титр раствора HCl.

*Ответ:* 0,08299 моль/л  
0,003029 г/мл

5. На титрование 20,00 мл раствора HCl с титром 0,001825 г/мл, израсходовано 23,04 мл раствора NaOH. Вычислите нормальную концентрацию эквивалента и титр раствора NaOH.

*Ответ:* 0,04 моль/л  
0,001600 г/мл

6. 9,7770 г концентрированного раствора  $\text{HNO}_3$  разбавили водой до 1 л в мерной колбе. На титрование 25,00 мл полученного раствора израсходовано 23,40 мл 0,1040 М раствора NaOH. Определите массовую долю азотной кислоты в ее концентрированном растворе.

*Ответ:* 62,73 %

7. Для определения содержания барий гидроксида анализируемый раствор перенесли в мерную колбу вместимостью 100 мл и довели дистиллированной водой до метки. На титрование 5,00 мл полученного раствора было затрачено 14,33 мл раствора HCl с молярной концентрацией 0,105 моль/л. Вычислите массу барий гидроксида в анализируемом растворе.

*Ответ:* 2,574 г

8. Азот из навески 0,8880 г органического вещества действием концентрированной  $\text{H}_2\text{SO}_4$  переведен в  $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ , при кипячении которого с концентрированной щелочью получен аммиак. Выделяющийся  $\text{NH}_3$  поглощен 0,1200 н. раствором  $\text{H}_2\text{SO}_4$ , которого было взято 50,00 мл. Сколько процентов азота содержит органическое вещество, если на титрование избытка  $\text{H}_2\text{SO}_4$  израсходовано 12,00 мл 0,09800 н. раствора  $\text{NaOH}$ ?

*Ответ:* 7,61 %

9. Для определения общей кислотности желудочного сока 5,00 мл сока оттитровали раствором  $\text{NaOH}$  с концентрацией 0,095 моль/л в присутствии фенолфталеина. На титрование израсходовано 2,80 мл раствора щелочи. Рассчитайте кислотность анализируемого сока, ммоль/л.

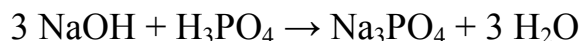
*Ответ:* 53,2 ммоль/л

### ПРИМЕРЫ РЕШЕНИЯ ТИПОВЫХ ЗАДАЧ

*Пример 1.* Сколько граммов  $\text{H}_3\text{PO}_4$  содержится в растворе, если на титрование в присутствии фенолфталеина затрачено 25,50 мл 0,2000 н. раствора  $\text{NaOH}$  (при условии полной нейтрализации)?

*Решение:*

1. Уравнение химической реакции, лежащей в основе титрования:



2. Согласно закону эквивалентов  $\nu_{\text{Э}}(\text{H}_3\text{PO}_4) = \nu_{\text{Э}}(\text{NaOH})$

3. Выражаем химическое количество эквивалентов через соответствующие величины, исходя из условия задачи:

$$\nu_{\text{Э}}(\kappa - \text{мы}) = \frac{m(\kappa - \text{мы})}{M_{\text{Э}}(\kappa - \text{мы})}$$

$$\nu_{\text{Э}}(\text{щел.}) = \frac{C_{\text{Н}}(\text{щел.}) \cdot V(\text{щел.})}{1000}$$

где  $M_{\text{Э}} = M \cdot f_{\text{Э}}$   $f_{\text{Э}}(\text{H}_3\text{PO}_4) = 1/3$

$$\frac{m(\kappa - \text{мы})}{M_{\text{Э}}(\kappa - \text{мы})} = \frac{C_{\text{Н}}(\text{щел.}) \cdot V(\text{щел.})}{1000}$$

4. Находим массу ортофосфорной кислоты:

$$m(\kappa - \text{мы}) = \frac{M_{\text{Э}}(\kappa - \text{мы}) \cdot C_{\text{Н}}(\text{щел.}) \cdot V(\text{щел.})}{1000}$$

$$m(\kappa - \text{мы}) = \frac{98 \cdot 1/3 \cdot 0,2000 \cdot 25,50}{1000} = 0,167 \text{ г}$$

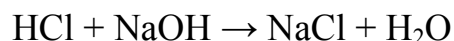
*Ответ:* 0,167 г

## 2.1.2. Кислотно-основное титрование смесей

### Лабораторная работа № 1

*Установление титра и нормальности раствора натрия гидроксида путем титрования рабочим раствором соляной кислоты*

В основе определения лежит реакция:



Заполняют бюретку 0,1 н. рабочим раствором HCl. Отмеряют в колбы для титрования пипеткой по 10 мл раствора NaOH, нормальная концентрация которого составляет приблизительно 0,1 н., и добавляют по 4 капли фенолфталеина. Титрование ведется до того момента, пока раствор в колбе не обесцветится от одной капли титранта, а бледно-розовая окраска не появится снова в течение 30 секунд.

Результаты титрования и расчетов заносят в таблицу 8.

Таблица 8 — Результаты титрования раствора NaOH стандартным раствором HCl

| № | V(NaOH)<br>мл | V(HCl)<br>мл | V <sub>сред</sub> (HCl)<br>мл | C <sub>н</sub> (NaOH)<br>моль/л | T(NaOH)<br>г/мл |
|---|---------------|--------------|-------------------------------|---------------------------------|-----------------|
| 1 | 10,0          |              |                               |                                 |                 |
| 2 | 10,0          |              |                               |                                 |                 |
| 3 | 10,0          |              |                               |                                 |                 |

Расчеты производят с использованием формул:

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

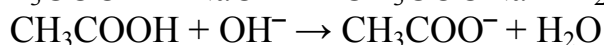
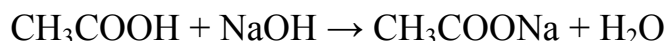
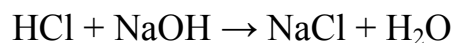
$$C_n(\text{NaOH}) = \frac{C_n(\text{HCl}) \cdot V(\text{HCl})}{V(\text{NaOH})}$$

$$T(\text{NaOH}) = \frac{C_n(\text{NaOH}) \cdot M_{\text{э}}(\text{NaOH})}{1000}$$

### Лабораторная работа № 2

*Определение соляной и уксусной кислот при их совместном присутствии в растворе*

Предлагаемый для анализа раствор является моделью желудочного сока. Желудочный сок также является смесью сильной соляной и слабых органических кислот. Соляная и уксусная кислоты могут быть определены отдельно в одном растворе титрованием его щелочью. При титровании будут протекать следующие реакции:



Пока в растворе будет присутствовать соляная кислота, pH раствора будет намного меньше 7 (до 3). Точке эквивалентности первой реакции будет соответствовать значение pH около 3. После нейтрализации соляной кислоты произойдет некоторое скачкообразное увеличение pH, а при дальнейшей нейтрализации щелочью будет наблюдаться второй скачок титрования, отвечающий нейтрализации уксусной кислоты. Точке эквивалентности второй реакции будет соответствовать значение pH около 9. Для определения первой и второй точки эквивалентности можно использовать два индикатора, один из которых должен изменять окраску в сильноокислой среде (тимоловый синий, метиловый желтый), а второй — в щелочной (фенолфталеин). Очень удобен в этом случае для использования в качестве индикатора тимоловый синий, имеющий две области перехода. В сильноокислой среде (pH 1,2) окраска его красная; при повышении pH до 2,8 она переходит в желтую и остается желтой до pH 8. При дальнейшем увеличении pH окраска раствора переходит в голубую.

Получите у лаборанта исследуемый раствор в мерной колбе на 50 мл и доведите объем раствора до метки дистиллированной водой. При помощи аналитической пипетки отберите в каждую колбу для титрования по 10 мл исследуемого раствора и добавьте по 2–3 капли тимолового синего. В качестве титранта используйте рабочий раствор натрия гидроксида. Титруйте исследуемый раствор до того момента, когда от одной капли титранта произойдет изменение окраски индикатора из красной в желтую. Обозначьте этот объем  $V_1(\text{NaOH})$  и запишите его значение в таблицу 9. После этого продолжайте титровать раствор до перехода окраски индикатора из желтой в голубую. Запишите показания бюретки, обозначив объем щелочи, пошедший на титрование смеси соляной и уксусной кислот  $V_2(\text{NaOH})$ . Таким образом, выполняются три параллельных титрования.

Таблица 9 — Определение масс соляной и уксусной кислот в растворе

| № | V(иссл. р-ра)<br>мл | $V_1(\text{NaOH})$<br>мл | $V_2(\text{NaOH})$<br>мл | m(HCl)<br>г | m( $\text{CH}_3\text{COOH}$ )<br>г |
|---|---------------------|--------------------------|--------------------------|-------------|------------------------------------|
| 1 | 10                  |                          |                          |             |                                    |
| 2 | 10                  |                          |                          |             |                                    |
| 3 | 10                  |                          |                          |             |                                    |

Расчеты выполняют при помощи следующих формул:

$$C_n(HCl) = \frac{C_n(NaOH) \cdot V_1(NaOH)}{10,0}$$

$$T(HCl) = \frac{C_n(HCl) \cdot M_{\Sigma}(HCl)}{1000}$$

$$m(HCl) = T(HCl) \cdot 50,0$$

$$C_n(CH_3COOH) = \frac{C_n(NaOH) \cdot (V_2(NaOH) - V_1(NaOH))}{10,0}$$

$$T(CH_3COOH) = \frac{C_n(CH_3COOH) \cdot M_{\Sigma}(CH_3COOH)}{1000}$$

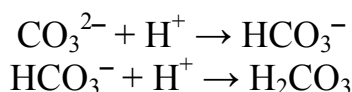
$$m(CH_3COOH) = T(CH_3COOH) \cdot 50,0$$

Выполнить статистическую обработку результатов.

### Лабораторная работа № 3

*Определение массы натрия гидроксида и натрия карбоната при их совместном присутствии в растворе*

Растворы щелочей почти всегда содержат карбонаты в виде примесей. Эти вещества могут быть определены раздельно в одном растворе титрованием кислотой. Карбонат-ион представляет собой слабое двухкислотное основание и поэтому последовательно присоединяет два иона водорода:



Точке эквивалентности первой реакции соответствует рН 8,34. При этом получается раствор гидрокарбоната. Если в растворе одновременно присутствовала щелочь, то при данном значении рН она также почти полностью вступает в реакцию. Таким образом, титруя исходный раствор кислотой до рН 8,34, одновременно нейтрализуют щелочь, и карбонат превращают в гидрокарбонат. Индикатором в этом титровании может служить фенолфталеин. Дальнейшее добавление кислоты приводит к превращению гидрокарбоната в угольную кислоту. Точке эквивалентности соответствует рН = 4. При этом титрование следует вести с индикатором метиловым оранжевым. На основании изложенного можно заключить, что анализ смеси щелочи и карбоната сводится к последовательному титрованию исследуемого раствора кислотой до обесцвечивания фенолфталеина, а затем до перехода желтой окраски метилового оранжевого в розовую.

Получите у лаборанта исследуемый раствор в мерной колбе на 50 мл и доведите объем до метки дистиллированной водой. При помощи аналити-

ческой пипетки отберите по 10 мл раствора в колбы для титрования. Добавьте в каждую колбу по 4 капли фенолфталеина и титруйте исследуемый раствор рабочим раствором соляной кислоты до исчезновения окраски (розовое окрашивание не должно появляться вновь в течение 30 секунд). Запишите первое показание бюретки  $V_1$  в таблицу 10. Добавьте в колбу 1–2 капли метилового оранжевого и продолжайте титрование до перехода желтой окраски раствора в розовую. Запишите второе показание бюретки  $V_2$  в таблицу. После этого вновь заполните бюретку кислотой и титруйте следующие пробы до получения воспроизводимых результатов.

Объем раствора кислоты, затраченный на первое титрование ( $V_1$ ), эквивалентен содержащейся и в растворе щелочи и половине всего количества карбоната, т. к. ион  $\text{CO}_3^{2-}$  при этом присоединяет лишь один ион водорода.

Таблица 10 — Определение массы натрия гидроксида и натрия карбоната

| № | V(исслед.р-ра)<br>мл | V(HCl) мл                      |                                   | m(NaOH)<br>г | m(Na <sub>2</sub> CO <sub>3</sub> )<br>г |
|---|----------------------|--------------------------------|-----------------------------------|--------------|------------------------------------------|
|   |                      | с фенол-<br>фталеином<br>$V_1$ | с метиловым<br>оранжевым<br>$V_2$ |              |                                          |
| 1 | 10,0                 |                                |                                   |              |                                          |
| 2 | 10,0                 |                                |                                   |              |                                          |
| 3 | 10,0                 |                                |                                   |              |                                          |

Объем кислоты, затраченный на второе титрование ( $V_2 - V_1$ ), эквивалентен половине имеющегося количества карбоната, т. к. на этой стадии ион  $\text{CO}_3^{2-}$  присоединяет второй протон. На реакцию с карбонатом на каждой стадии затрачиваются равные объемы кислоты. Поэтому всего на титрование карбоната идет объем кислоты:

$$V_3 = 2 (V_2 - V_1)$$

На нейтрализацию щелочи затрачивается объем кислоты:  $V_4 = V_2 - V_3$ .

Рассчитайте  $V_3$  и  $V_4$  по найденным объемам затраченной кислоты, рассчитайте концентрацию анализируемого раствора по каждому веществу и их массы в растворе.

#### ФОРМА ОТЧЕТА:

1. Изложить теоретические основы метода.
2. Привести уравнения реакций, лежащих в основе выполненных определений в молекулярной и молекулярно-ионной формах.
3. Заполнить таблицы, приведенные в методических указаниях.
4. Привести расчеты титров и нормальностей рабочих растворов HCl и NaOH.
5. Привести расчеты масс веществ, содержащихся в исследуемых растворах.
6. Выполнить статистическую обработку полученных результатов.

### ВОПРОСЫ ДЛЯ САМОКОНТРОЛЯ ЗНАНИЙ:

1. Рассчитайте содержание соляной кислоты и общую кислотность (в ммоль/л) желудочного сока, если на титрование 10,0 мл сока с метиловым оранжевым израсходовано 3,1 мл раствора щелочи с концентрацией 0,098 моль/л, а с фенолфталеином — 6,00 мл щелочи.

*Ответ:* 0,03038 моль/л,  
0,05880 моль/л

2. Сколько граммов КОН и  $K_2CO_3$  содержит навеска препарата технического едкого кали, если на титрование ее раствора в произвольном объеме воды с фенолфталеином израсходовано 22,40 мл, а с метиловым оранжевым 25,80 мл 0,09500 н. раствора HCl?

*Ответ:* 0,0446 г  $K_2CO_3$ ,  
0,1011 г КОН

3. При титровании 25,00 мл раствора, содержащего смесь  $Na_2CO_3$  и  $NaHCO_3$  с фенолфталеином, израсходовано 9,46 мл, а с метиловым оранжевым 24,86 мл 0,1200 н. раствора  $H_2SO_4$ . Сколько граммов  $Na_2CO_3$  и  $NaHCO_3$  содержится в 250 мл раствора?

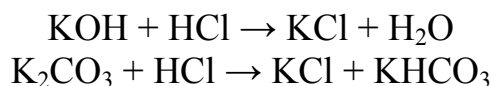
*Ответ:* 1,203 г  $Na_2CO_3$ ,  
0,599 г  $NaHCO_3$

### ПРИМЕРЫ РЕШЕНИЯ ТИПОВЫХ ЗАДАЧ

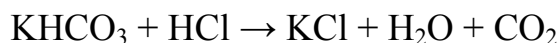
*Пример 1.* Сколько граммов КОН и  $K_2CO_3$  содержит навеска препарата технического едкого кали, если на титрование раствора в произвольном объеме воды с фенолфталеином израсходовано 22,40 мл, а с метиловым оранжевым 25,80 мл 0,09500 н. раствора HCl?

*Решение:*

1. При титровании в присутствии фенолфталеина оттитровывается вся щелочь и половина калий карбоната; объем израсходованного титранта обозначаем  $V_1$ :



2. С метиловым оранжевым титруют вторую половину соли; объем израсходованного титранта обозначаем  $V_2$ :



3. Значит,  $V_1(\text{HCl})$  эквивалентен  $V(\text{KOH})$  и первой половине  $V(\text{K}_2\text{CO}_3)$ , тогда  $V(\text{HCl})$  эквивалентный второй половине  $V(\text{K}_2\text{CO}_3)$  равен  $V_2 - V_1$ :

$$V(\text{HCl}) = V_2 - V_1 = 25,8 - 22,4 = 3,4 \text{ мл}$$

4. Объем HCl, эквивалентный всему  $V(K_2CO_3)$ , будет в 2 раза больше:

$$V(HCl) = 2 \cdot V(HCl) = 2 \cdot 3,4 = 6,8 \text{ мл}$$

5. Согласно закону эквивалентов:

$$v_{\text{Э}}(K_2CO_3) = v_{\text{Э}}(HCl)$$

$$\frac{m(K_2CO_3)}{M_{\text{Э}}(K_2CO_3)} = \frac{C_{\text{H}}(HCl) \cdot V(HCl)}{1000}$$

$$m(K_2CO_3) = \frac{M_{\text{Э}}(K_2CO_3) \cdot C_{\text{H}}(HCl) \cdot V(HCl)}{1000} = \frac{138 \cdot 1/2 \cdot 0,095 \cdot 6,8}{1000} = 0,0446 \text{ г}$$

6. Т. к.  $V_1(HCl)$  эквивалентен  $V(KOH)$  и  $1/2V(K_2CO_3)$ , то для определения  $V(HCl)$ , израсходованного на нейтрализацию KOH, необходимо от  $V_1(HCl)$  отнять  $V(HCl)$  эквивалентный  $1/2V(K_2CO_3)$ :

$$V(HCl) = 22,4 - 3,4 = 19 \text{ мл}$$

7. По закону эквивалентов:

$$v_{\text{Э}}(KOH) = v_{\text{Э}}(HCl)$$

$$\frac{m(KOH)}{M_{\text{Э}}(KOH)} = \frac{C_{\text{H}}(HCl) \cdot V(HCl)}{1000}$$

$$m(KOH) = \frac{M_{\text{Э}}(KOH) \cdot C_{\text{H}}(HCl) \cdot V(HCl)}{1000} = \frac{56 \cdot 0,095 \cdot 19,0}{1000} = 0,1011 \text{ г}$$

*Ответ:* 0,1011 г

## 2.2. Окислительно-восстановительное титрование

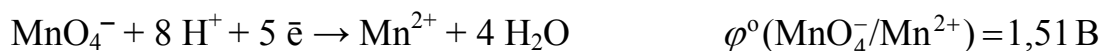
В основе классификации методов оксидиметрии лежит тип используемого титранта (рабочего раствора). Наибольшее распространение получили следующие методы оксидиметрии:

- перманганатометрия: основным титрантом служит раствор  $KMnO_4$ ;
- иодометрия: титранты — растворы иода и натрий тиосульфата  $Na_2S_2O_3 \cdot 5H_2O$ ;
- броматометрия: титрант — раствор калий бромата  $KBrO_3$ .

### 2.2.1. Перманганатометрия

Метод основан на реакциях окисления различных веществ перманганатом калия. Окисление проводят в сильноокислой среде ( $H_2SO_4$ ), в которой  $MnO_4^-$  проявляет сильные окислительные свойства. Продуктом восстановления  $KMnO_4$  в кислой среде является почти бесцветный ион  $Mn^{2+}$ , что удобно для фиксирования точки эквивалентности:



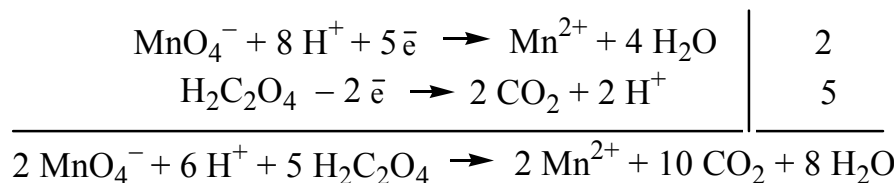
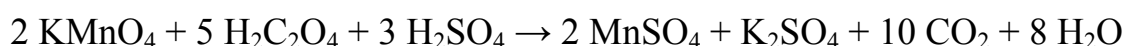


При титровании розовая окраска иона  $\text{MnO}_4^-$  становится заметной от одной избыточной капли рабочего раствора  $\text{KMnO}_4$ , поэтому никакого специального индикатора не требуется (безиндикаторное титрование).

### Лабораторная работа № 1

*Установление титра и нормальности рабочего раствора калия перманганата по стандартному раствору щавелевой кислоты*

В основе опыта лежит следующая ОВ реакция:



Заполните бюретку рабочим раствором  $\text{KMnO}_4$ , точную концентрацию которого следует установить. Так как раствор  $\text{KMnO}_4$  имеет темную окраску, то нулевое деление по бюретке и отсчет объема при титровании устанавливают и определяют по верхнему краю мениска.

В колбу для титрования внесите 10 мл стандартного раствора  $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  и добавьте мерным цилиндром 10 мл 1 М раствора серной кислоты. Содержимое колбы осторожно нагрейте на плитке до 70–80 °С, то есть до начала запотевания внутренних стенок, чтобы ускорить обесцвечивание первых порций  $\text{KMnO}_4$ , (кипятить нельзя во избежание разложения щавелевой кислоты), и титруйте горячую смесь раствором  $\text{KMnO}_4$ . В начале титрования каждую следующую каплю раствора  $\text{KMnO}_4$  прибавляйте лишь после того, как полностью обесцветится окраска от предыдущей капли. После появления в реакционной смеси катализатора — ионов  $\text{Mn}^{2+}$ , реакция протекает с большей скоростью, так что последующие порции раствора  $\text{KMnO}_4$  в ходе титрования обесцвечиваются сразу же.

Титрование заканчивают при появлении бледно-розовой окраски, устойчивой в течение 30 секунд. Если кислоты будет недостаточно, то выпадет осадок  $\text{MnO}_2$ .

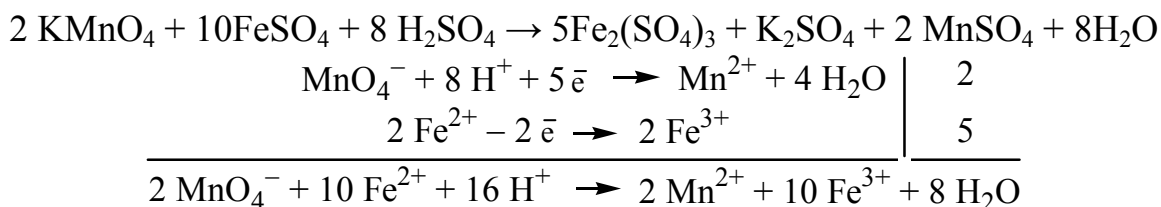
Повторите титрование до получения трех сходящихся результатов. По результатам титрования рассчитайте нормальность и титр раствора  $\text{KMnO}_4$ . Результаты титрования внесите в таблицу 11.

Таблица 11 — Результаты титрования рабочего раствора  $\text{KMnO}_4$  стандартным раствором  $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$

| № | V( $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4$ )<br>мл | V( $\text{KMnO}_4$ )<br>мл | V <sub>сред.</sub> ( $\text{KMnO}_4$ )<br>мл | C <sub>н</sub> ( $\text{KMnO}_4$ )<br>моль/л | T( $\text{KMnO}_4$ )<br>г/мл |
|---|---------------------------------------------|----------------------------|----------------------------------------------|----------------------------------------------|------------------------------|
| 1 | 10,0                                        |                            |                                              |                                              |                              |
| 2 | 10,0                                        |                            |                                              |                                              |                              |
| 3 | 10,0                                        |                            |                                              |                                              |                              |

Лабораторная работа № 2  
*Определение массы  $Fe^{2+}$  в определенном объеме анализируемого раствора  $FeSO_4$  методом перманганатометрии*

Определение  $Fe^{2+}$  основано на реакции:



Получите у лаборанта исследуемый раствор  $FeSO_4$  в мерной колбе на 50 мл. Доведите объем в колбе до метки, приливая дистиллированную воду, перемешайте раствор. Перелейте полученный раствор в стаканчик. В колбу для титрования внесите 10 мл анализируемого раствора  $FeSO_4$  и добавьте мерным цилиндром 10 мл 1 М раствора  $H_2SO_4$ . Содержимое колбы титруйте без нагревания раствором  $KMnO_4$  до появления бледно-розовой окраски, устойчивой в течение 30 сек. Повторите титрование до получения трех сходящихся результатов.

Таблица 12 — Результаты титрования исследуемого раствора  $FeSO_4$  рабочим раствором  $KMnO_4$  с установленным титром

| № | $V(Fe^{2+})$<br>мл | $V(KMnO_4)$<br>мл | $C_n(Fe^{2+})$<br>моль/л | $T(Fe^{2+})$<br>г/мл | $m(Fe^{2+})$<br>г |
|---|--------------------|-------------------|--------------------------|----------------------|-------------------|
| 1 | 10,0               |                   |                          |                      |                   |
| 2 | 10,0               |                   |                          |                      |                   |
| 3 | 10,0               |                   |                          |                      |                   |

По результатам титрования рассчитайте нормальность анализируемого раствора соли железа (II) и массу  $Fe^{2+}$  в указанном объеме раствора и заполните таблицу 12.

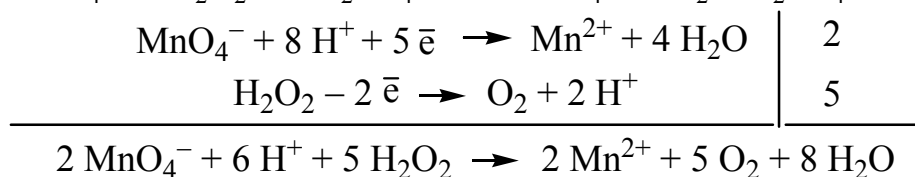
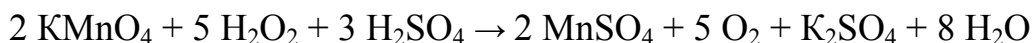
$$m(Fe^{2+}) = T(Fe^{2+}) \cdot V(Fe^{2+}), \text{ где } V = 50 \text{ мл}$$

**ФОРМА ОТЧЕТА:**

1. Изложите теоретические основы методов перманганатометрии.
2. Составьте уравнения реакций, протекающих при титровании.
3. Заполните таблицы, приведенные в методических указаниях.
4. Приведите расчеты титров и нормальностей рабочих и исследуемых растворов, а также масс веществ в исследуемых растворах.
5. Выполните статистическую обработку полученных данных.

Лабораторная работа № 3  
*Определение содержания водородпероксида в растворе перманганатометрическим методом*

Количественное определение водорода пероксида основано на реакции окисления его калий перманганатом в кислой среде.



Получите у лаборанта исследуемый раствор  $\text{H}_2\text{O}_2$  в мерной колбе на 50 мл. Доведите объем в колбе до метки, приливая дистиллированную воду, перемешайте раствор. Перелейте полученный раствор в стаканчик. В колбу для титрования внесите 10 мл анализируемого раствора водорода пероксида, затем мерным цилиндром прилейте 10 мл 1 М раствора  $\text{H}_2\text{SO}_4$ . Содержимое колбы оттитруйте рабочим раствором  $\text{KMnO}_4$  до появления не исчезающей бледно-розовой окраски. Повторите титрование до получения трех сходящихся результатов.

По результатам титрования рассчитайте нормальность и массу водорода пероксида. Результаты титрования внесите в таблицу 13.

По окончании работы раствор  $\text{KMnO}_4$  из бюретки слейте в емкость для этого раствора и ополосните бюретку водопроводной, а потом — дистиллированной водой.

Таблица 13 — Результаты титрования водорода пероксида рабочим раствором калий перманганата

| № | V( $\text{H}_2\text{O}_2$ )<br>мл | V( $\text{KMnO}_4$ )<br>мл | C <sub>н</sub> ( $\text{H}_2\text{O}_2$ )<br>моль/л | T( $\text{H}_2\text{O}_2$ )<br>г/мл | m( $\text{H}_2\text{O}_2$ )<br>г |
|---|-----------------------------------|----------------------------|-----------------------------------------------------|-------------------------------------|----------------------------------|
| 1 | 10                                |                            |                                                     |                                     |                                  |
| 2 | 10                                |                            |                                                     |                                     |                                  |
| 3 | 10                                |                            |                                                     |                                     |                                  |

#### ФОРМА ОТЧЕТА:

1. Изложите теоретические основы методов перманганатометрии.
2. Составьте уравнения реакций, протекающих при титровании.
3. Заполните таблицы, приведенные в методических указаниях.
4. Приведите расчеты титров и нормальностей рабочих и исследуемых растворов, а также масс веществ в исследуемых растворах.
5. Выполните статистическую обработку полученных данных.

#### ВОПРОСЫ ДЛЯ САМОКОНТРОЛЯ ЗНАНИЙ:

- 1) Окислительно-восстановительные реакции. Важнейшие окислители и восстановители. Методы расстановки коэффициентов в уравнениях ОВ реакций.
- 2) Классификация методов окислительно-восстановительного титрования.

- 3) Теоретические основы метода перманганатометрии.
- 4) Чем отличаются реакции окисления-восстановления от реакций обмена? Что такое окисление? Восстановление? Какую роль играют при реакции окислитель и восстановитель?
- 5) Чем отличается течение реакции окисления перманганатом в кислой среде от течения этой реакции в щелочной (или нейтральной) среде и как это различие объясняется? Чему равны эквивалентные массы  $\text{KMnO}_4$  в том и другом случае?
- 6) Почему при титровании щавелевой кислоты первые капли раствора перманганата обесцвечиваются медленно, тогда, как в дальнейшем это обесцвечивание происходит практически мгновенно? Что можно сделать для того, чтобы так же мгновенно обесцвечивались и первые капли  $\text{KMnO}_4$ ?

### ***Расчетные задачи и упражнения:***

1. Закончите следующие уравнения окислительно-восстановительных реакций и расставьте коэффициенты методом полуреакций:

- |                                                                        |                                                                               |
|------------------------------------------------------------------------|-------------------------------------------------------------------------------|
| а) $\text{FeSO}_4 + \text{KMnO}_4 + \text{H}_2\text{SO}_4 \rightarrow$ | б) $\text{KMnO}_4 + \text{KNO}_2 + \text{KOH} \rightarrow$                    |
| в) $\text{K}_2\text{SO}_3 + \text{KMnO}_4 + \text{KOH} \rightarrow$    | г) $\text{H}_2\text{O}_2 + \text{KMnO}_4 + \text{H}_2\text{SO}_4 \rightarrow$ |
| д) $\text{KMnO}_4 + \text{KNO}_2 + \text{H}_2\text{SO}_4 \rightarrow$  | е) $\text{KMnO}_4 + \text{H}_2\text{S} + \text{H}_2\text{SO}_4 \rightarrow$   |
| ж) $\text{KMnO}_4 + \text{KNO}_2 + \text{H}_2\text{O} \rightarrow$     | з) $\text{KMnO}_4 + \text{HCl (конц.)} \rightarrow$                           |

2. Рассчитайте навеску  $\text{KMnO}_4$ , необходимую для приготовления 0,1 н. раствора калий перманганата объемом 1 литр.

*Ответ:* 3,16 г

3. На титрование 25,0 мл 0,0500 н. раствора  $\text{KMnO}_4$  в кислой среде пошло 10,2 мл раствора натрий нитрита. Вычислите массу натрий нитрита, содержащегося в 100 мл раствора.

*Ответ:* 0,423 г

4. 2,5 г водородпероксида разбавили водой до 200 мл. На титрование 5,0 мл полученного раствора в кислой среде израсходовано 20 мл 0,05 н. раствора калий перманганата. Какова массовая доля  $\text{H}_2\text{O}_2$  в исходном концентрированном растворе?

*Ответ:* 27,2 %

5. Определите массу  $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ , необходимую для приготовления 250,0 мл раствора, если на титрование 25,00 мл его в кислой среде израсходовано 20,00 мл раствора  $\text{KMnO}_4$ , титр которого равен 0,000632 г/мл.

*Ответ:* 1,112 г

6. На титрование 0,0244 г  $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  израсходовано 19,5 мл раствора  $\text{KMnO}_4$ . Вычислите нормальность и титр раствора калий перманганата.

*Ответ:* 0,0198 моль/л  
0,000627 г/мл

7. Рассчитайте массу  $\text{KMnO}_4$ , необходимую для приготовления 2 л раствора с титром 0,00351 г/мл.

Ответ: 7,02 г

8. Навеску дигидрата щавелевой кислоты массой 3,1501 г растворили в мерной колбе на 500 мл. Рассчитайте титр и нормальность раствора  $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ .

Ответ: 0,0063 г/мл  
0,1 моль/л

9. Для определения содержания кальция в сыворотке крови его осаждают в виде  $\text{CaC}_2\text{O}_4$ , добавляя к 0,50 мл сыворотки аммоний оксалат. Осадок отфильтровывают, промывают и растворяют в серной кислоте. Полученный раствор титруют 0,01 н. раствором  $\text{KMnO}_4$  до появления розового окрашивания. Вычислите содержание кальция в мг на 100 мл сыворотки, если на титрование израсходовано 0,25 мл раствора  $\text{KMnO}_4$ .

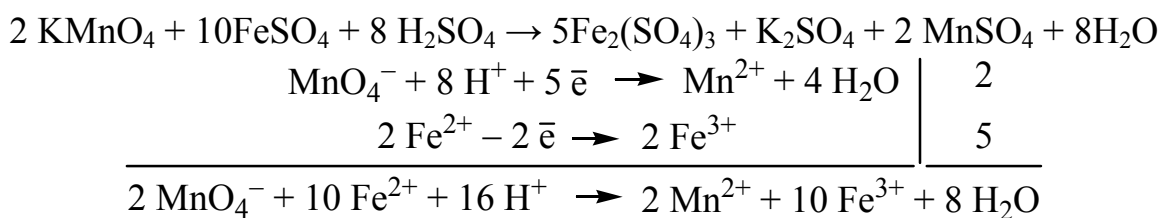
Ответ: 10 мг

### ПРИМЕРЫ РЕШЕНИЯ ТИПОВЫХ ЗАДАЧ

*Пример 1.* Определите массу  $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ , необходимую для приготовления 500,0 мл раствора, если на титрование 40,00 мл его в кислой среде израсходовано 35,00 мл раствора  $\text{KMnO}_4$ , титр которого равен 0,0006320 г/мл.

*Решение:*

1. Уравнение химической реакции, лежащей в основе титрования:



2. Рассчитываем нормальную концентрацию калий перманганата:

$$C_{\text{н}}(\text{KMnO}_4) = \frac{T \cdot 1000}{M_{\text{э}}} = \frac{0,000632 \cdot 1000}{158 \cdot 1/5} = 0,02 \text{ моль/л}$$

3. Согласно закону эквивалентов:

$$V_{\text{э}}(\text{FeSO}_4) = V_{\text{э}}(\text{KMnO}_4)$$

$$C_{\text{н}}(\text{FeSO}_4) \cdot V(\text{FeSO}_4) = C_{\text{н}}(\text{KMnO}_4) \cdot V(\text{KMnO}_4)$$

4. Находим нормальную концентрацию железо (II) сульфата:

$$C_{\text{н}}(\text{FeSO}_4) = \frac{C_{\text{н}}(\text{KMnO}_4) \cdot V(\text{KMnO}_4)}{V(\text{FeSO}_4)} = \frac{0,02 \cdot 35}{40,00} = 0,0175 \text{ моль/л}$$

5. Определяем титр и массу железо (II) сульфата:

$$T(\text{FeSO}_4) = \frac{C_{\text{н}} \cdot M_{\text{Э}}}{1000} = \frac{0,0175 \cdot 278}{1000} = 0,004865 \text{ г/мл}$$

$$m(\text{FeSO}_4) = T \cdot V = 0,004865 \cdot 500 = 2,433 \text{ г}$$

Ответ: 2,433 г

### 2.2.2. Иодометрия

Метод основан на окислительно-восстановительных реакциях, связанных с превращением  $\text{I}_2$  в ионы  $\text{I}^-$  и обратно:



Свободный йод является окислителем, а иодид-ион является восстановителем. Поэтому йодометрические методы применяются как для определения окислителей, так и для определения восстановителей.

В качестве индикатора в иодометрии используется 1 %-ный свежеприготовленный раствор крахмала, который образует с молекулярным йодом йодкрахмальное соединение синего цвета. При титровании восстановителей рабочим раствором йода точка эквивалентности определяется по появлению интенсивно-синего окрашивания. При титровании  $\text{I}_2$  рабочим раствором натрий тиосульфата конец реакции определяется по исчезновению синей окраски от одной капли раствора натрий тиосульфата. Крахмал необходимо добавлять в самом конце титрования, когда йода в растворе становится мало и раствор приобретает соломенно-желтый цвет.

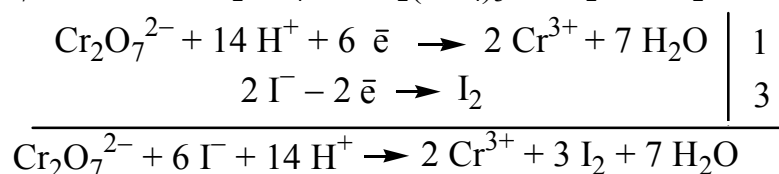
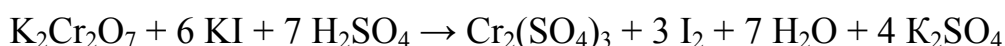
#### Лабораторная работа № 1

*Установление титра и нормальности рабочего раствора натрий тиосульфата по калий дихромату*

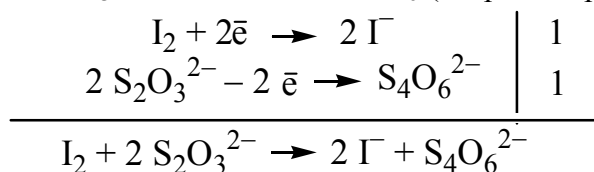
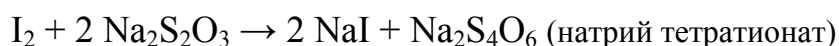
Заполните бюретку рабочим раствором  $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ , точную концентрацию которого следует установить. В колбы для титрования при помощи мерного цилиндра налейте по 10 мл 2 н. раствора  $\text{H}_2\text{SO}_4$  и по 10 мл  $\text{KI}$ . При этом раствор должен оставаться бесцветным. Затем при помощи аналитической пипетки внесите в каждую колбу по 10 мл стандартного раствора  $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ . Закройте колбу часовым стеклом и поставьте в темное место на 3–5 мин. до завершения протекания реакции. После этого выделившийся йод быстро титруйте раствором натрий тиосульфата, сначала без крахмала до изменения ок-

раски от темно-коричневой до светло-желтой (соломенной), а затем добавьте 1–2 капли раствора крахмала (раствор становится синим) и продолжайте титровать медленно, энергично перемешивая содержимое колбы, до полного исчезновения синей окраски от последней добавленной капли  $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$  и появления голубовато-зеленой (присутствие в растворе катионов  $\text{Cr}^{3+}$ ).

Калий дихромат в кислой среде стехиометрично реагирует с растворимыми иодидами с образованием эквивалентного количества молекулярного йода:



Образовавшийся молекулярный йод оттитровывают раствором натрий тиосульфата, точную концентрацию которого следует установить.



Согласно закону эквивалентности, количество  $\text{I}_2$ , образовавшегося в реакции, эквивалентно количеству  $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$  и количеству  $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ :

$$v_3(\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7) = v_3(\text{I}_2) = v_3(\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3)$$

Отсчитайте по бюретке объем рабочего раствора  $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ , израсходованный на титрование. Титрование повторите 3 раза. По результатам титрования рассчитайте нормальность и титр раствора натрий тиосульфата. Полученные данные занесите в таблицу 14.

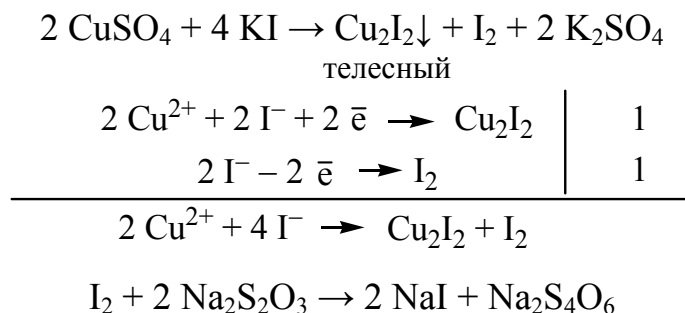
Таблица 14 — Результаты титрования рабочего раствора натрий тиосульфата по калий дихромату

| № | $V(\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7)$ ,<br>мл | $V(\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3)$ ,<br>мл | $V_{\text{сред.}}(\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3)$<br>мл | $C_{\text{н}}(\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3)$<br>моль/л | $T(\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3)$<br>г/мл |
|---|----------------------------------------------|----------------------------------------------|-----------------------------------------------------------|-----------------------------------------------------------|----------------------------------------------|
| 1 | 10,0                                         |                                              |                                                           |                                                           |                                              |
| 2 | 10,0                                         |                                              |                                                           |                                                           |                                              |
| 3 | 10,0                                         |                                              |                                                           |                                                           |                                              |

## Лабораторная работа № 2

### Определение массы меди в исследуемом растворе

Количественное определение меди основано на реакциях:



Для количественного определения  $\text{Cu}^{2+}$  используют 40–60-кратный избыток KI.

Особенностью этой реакции является то, что она ускоряется в присутствии небольшого количества кислоты. Для подкисления обычно используются 1 М  $\text{H}_2\text{SO}_4$ , т. к. соляная кислота затрудняет восстановление меди, потому что образуется комплексное соединение иона меди с хлорид-ионами.

Получите у лаборанта исследуемый раствор в мерной колбе на 50 мл и доведите объем до метки дистиллированной водой. Отберите при помощи аналитической пипетки по 10 мл полученного раствора в колбы для титрования, добавьте по 0,4–0,5 г кристаллического KI и по 5 мл 2 н. раствора серной кислоты. Накрыв колбу часовым стеклом, оставьте смесь (для завершения реакции) в темноте на 5 мин. После этого оттитруйте раствор рабочим раствором натрий тиосульфата, прибавляя крахмал в самом конце титрования. Оттитрованный раствор имеет цвет слоновой кости вследствие наличия трудно растворимого медь (I) иодида.

Титрование повторяют 3 раза. Для каждого результата титрования рассчитывают нормальность, титр и массу меди в исследуемом растворе  $\text{CuSO}_4$ . Полученные данные занесите в таблицу 15.

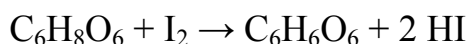
Таблица 15 — Результаты титрования исследуемого раствора натрий тиосульфатом

| № | V( $\text{CuSO}_4$ )<br>мл | V( $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ )<br>мл | $C_n(\text{Cu}^{2+})$<br>моль/л | T( $\text{Cu}^{2+}$ )<br>г/мл | m( $\text{Cu}^{2+}$ )<br>г |
|---|----------------------------|----------------------------------------------|---------------------------------|-------------------------------|----------------------------|
| 1 | 10,0                       |                                              |                                 |                               |                            |
| 2 | 10,0                       |                                              |                                 |                               |                            |
| 3 | 10,0                       |                                              |                                 |                               |                            |

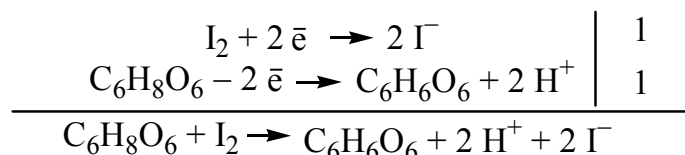
### Лабораторная работа № 3

#### *Определение аскорбиновой кислоты йодометрическим методом*

Количественное определение аскорбиновой кислоты (АК) основано на реакции окисления ее йодом. При этом образуется окисленная форма аскорбиновой кислоты — дегидроаскорбиновая кислота:







Кислотный характер аскорбиновой кислоты обусловлен наличием енольных гидроксогрупп в ее молекуле.

Заполните бюретку стандартным раствором йода. В колбы для титрования отберите по 10 мл исследуемого раствора аскорбиновой кислоты и добавьте по 1-2 капли раствора крахмала. Содержимое колбы оттитруйте стандартным раствором йода до появления стойкого слабо-синего окрашивания. Титрование повторите до получения трех сходящихся результатов. По среднему значению объема йода, израсходованного на титрование, рассчитайте нормальность раствора и массу аскорбиновой кислоты в 10 мл раствора. Полученные данные занесите в таблицу 16.

Таблица 16 — Результаты титрования раствора аскорбиновой кислоты стандартным раствором йода

| № | V(AK)<br>мл | V(I <sub>2</sub> )<br>мл | V <sub>сред.</sub> (I <sub>2</sub> )<br>мл | C <sub>н</sub> (AK)<br>мл | T(AK)<br>г/мл | m(AK)<br>г |
|---|-------------|--------------------------|--------------------------------------------|---------------------------|---------------|------------|
| 1 | 10,0        |                          |                                            |                           |               |            |
| 2 | 10,0        |                          |                                            |                           |               |            |
| 3 | 10,0        |                          |                                            |                           |               |            |

#### ФОРМА ОТЧЕТА:

- 1) Изложите теоретические основы метода иодометрии.
- 2) Составьте уравнения реакций, протекающих при титровании.
- 3) Заполните таблицы, приведенные в методических указаниях.
- 4) Приведите расчеты титров и нормальностей рабочих и исследуемых растворов, а также масс веществ в исследуемых растворах.

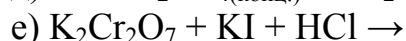
#### ВОПРОСЫ ДЛЯ САМОКОНТРОЛЯ ЗНАНИЙ:

- 1) Теоретические основы метода иодометрии.
- 2) Почему при йодометрическом определении окислителей употребляют избыток KI?
- 3) Что Вам известно о биологической роли аскорбиновой кислоты?

#### *Расчетные задачи и упражнения:*

1. Закончите следующие уравнения окислительно-восстановительных реакций и расставьте коэффициенты методом полуреакций:

- а)  $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7 + \text{Na}_2\text{SO}_3 + \text{H}_2\text{SO}_4 \rightarrow \text{Cr}_2(\text{SO}_4)_3 + \dots$
- б)  $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7 + \text{H}_2\text{S} + \text{H}_2\text{SO}_4 \rightarrow \text{S} + \dots$
- в)  $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7 + \text{FeSO}_4 + \text{H}_2\text{SO}_4 \rightarrow \dots$



2. Определите массу  $Na_2S_2O_3 \cdot 5H_2O$ , необходимую для приготовления 2 л 0,02 н. раствора натрий тиосульфата.

*Ответ:* 9,92 г

3. 0,098 г х.ч.  $K_2Cr_2O_7$  обработали подкисленным раствором калий иодида. На титрование выделившегося йода пошло 25,5 мл раствора  $Na_2S_2O_3 \cdot 5H_2O$ . Рассчитайте нормальность и титр раствора натрий тиосульфата.

*Ответ:* 0,0784 моль/л

4. В раствор, содержащий избыток калий иодида и подкисленный серной кислотой, добавили 25,00 мл 0,05 н. раствора калий дихромата. На титрование выделившегося йода пошло 22,8 мл раствора  $Na_2S_2O_3 \cdot 5H_2O$ . Вычислите нормальность и титр раствора  $Na_2S_2O_3 \cdot 5H_2O$ .

*Ответ:* 0,0548 моль/л  
0,01359 г/мл

5. Навеска руды массой 0,2 г содержащая  $MnO_2$  была обработана избытком концентрированной соляной кислоты. Образовавшийся при этом хлор, был поглощен раствором калий иодида. Выделившийся йод был оттитрован 0,052 н. раствором натрий тиосульфата, и его израсходовано на титрование 42,5 мл. Определите массовую долю (%)  $MnO_2$  в руде.

*Ответ:* 47,8 %

6. К подкисленному раствору калий иодида прилили 20,0 мл 0,1133 н. раствора  $KMnO_4$  и выделившийся йод оттитровали 25,9 миллилитрами раствора натрий тиосульфата. Вычислите нормальность раствора натрий тиосульфата.

*Ответ:* 0,087 моль/л

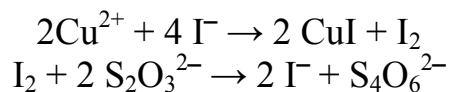
7. На титрование 20,0 мл 0,0195 н. раствора натрий тиосульфата израсходовано 20,1 мл раствора йода. Определите нормальность и титр раствора  $I_2$ .

*Ответ:* 0,0194 моль/л  
0,00246 г/мл

8. На титрование раствора, содержащего 2,50 г технического натрий тиосульфата, пошло 81,5 мл 0,100 н. раствора йода. Вычислите массовую долю  $Na_2S_2O_3 \cdot 5H_2O$  в техническом образце.

*Ответ:* 80,8 %

9. Рассчитайте нормальность раствора  $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ , если анализ выполнен по схеме:



Навеска  $\text{Cu}^{2+}$  равна 0,153 г, а на титрование иода израсходовано 24,18 мл раствора  $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ .

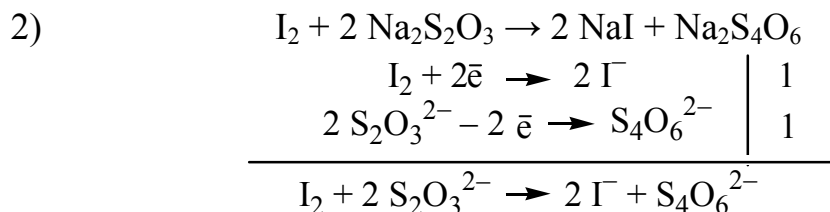
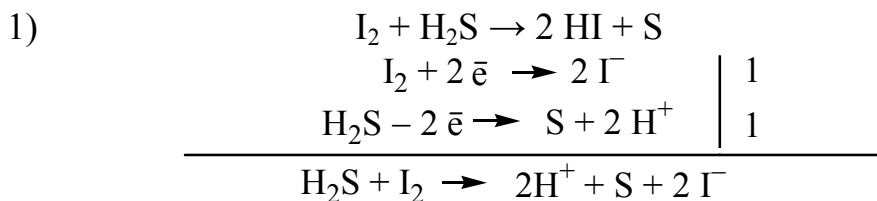
Ответ: 0,0993 моль/л

## ПРИМЕРЫ РЕШЕНИЯ ТИПОВЫХ ЗАДАЧ

*Пример 1.* Для определения  $\text{H}_2\text{S}$  к 25,00 мл его раствора прибавили 50,00 мл 0,01960 н. раствора йода, после чего избыток не вошедшего в реакцию йода оттитровали 0,02040 н. раствором натрий тиосульфата, которого затрачено 11,00 мл. Сколько граммов сероводорода содержится в 1 л исследуемого раствора?

*Решение:* (обратное титрование)

1. Уравнение химической реакции, лежащей в основе титрования:



2. Исходя из уравнений ОВ реакций, факторы эквивалентности соединений и их молярные массы эквивалентов составляем:

$$\begin{aligned} f_3(\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3) &= 1 & M_3(\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}) &= 248 \text{ г / моль} \\ f_3(\text{H}_2\text{S}) &= 1/2 & M_3(\text{H}_2\text{S}) &= 17 \text{ г / моль} \\ f_3(\text{I}_2) &= 1/2 & M_3(\text{I}_2) &= 127 \text{ г / моль} \end{aligned}$$

3. По закону эквивалентов (уравнение реакции 2)

$$\begin{aligned} v_3(\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3) &= v_3(\text{I}_2) \\ C_n(\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3) \cdot V(\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3) &= C_n(\text{I}_2) \cdot V(\text{I}_2) \\ V_{\text{ост.}}(\text{I}_2) &= \frac{C_n(\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3) \cdot V(\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3)}{C_n(\text{I}_2)} = \frac{0,02040 \cdot 11,00}{0,0196} = 11,45 \text{ мл} \end{aligned}$$

$$V_{\text{прореаг.}}(I_2) = 50 - 11,45 = 38,55 \text{ мл (по реакции 1)}$$

4. В соответствии с принципом эквивалентности (уравнение реакции 1):

$$\nu_3(H_2S) = \nu_3(I_2)$$

$$C_n(H_2S) \cdot V(H_2S) = C_n(I_2) \cdot V(I_2)$$

$$C_n(H_2S) = \frac{C_n(I_2) \cdot V(I_2)}{V(H_2S)} = \frac{0,01960 \cdot 38,55}{25,00} = 0,03022 \text{ моль/л}$$

5. Находим титр и массу сероводорода:

$$T(H_2S) = \frac{C_n \cdot M_{\text{Э}}}{1000} = \frac{0,03022 \cdot 17}{1000} = 0,0005137 \text{ г/мл}$$

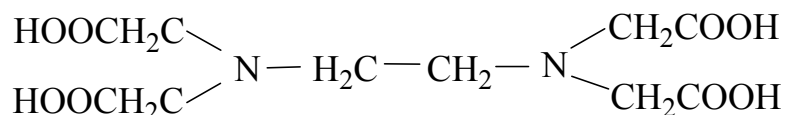
$$m(H_2S) = T \cdot V = 0,0005137 \cdot 1000 = 0,5137 \text{ г}$$

Ответ: 0,5137 г

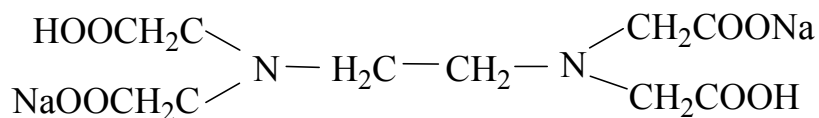
### 2.3. Комплексометрическое титрование

Комплексометрическое титрование основано на реакциях образования комплексов ионов металлов с аминополикарбоновыми кислотами (комплексонами).

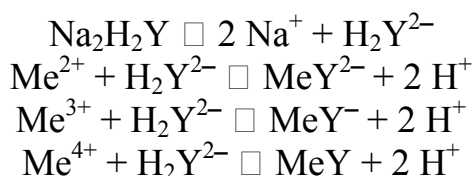
Наибольшее значение имеет четырехосновная этилендиаминтетрауксусная кислота (ЭДТУ, комплексон II, сокращенно  $H_4Y$ ):



Вследствие низкой растворимости в воде сама кислота не может быть использована для приготовления раствора титранта. На практике обычно применяют динатриевую соль этилендиаминтетрауксусной кислоты (Na-ЭДТА, комплексон III или трилон Б, сокращенно  $\text{Na}_2\text{H}_2\text{Y}$ ):

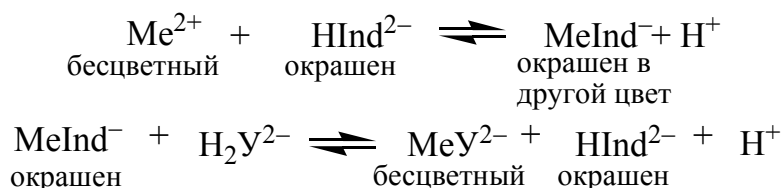


При титровании ЭДТА солей металлов-комплексобразователей протекают следующие реакции:



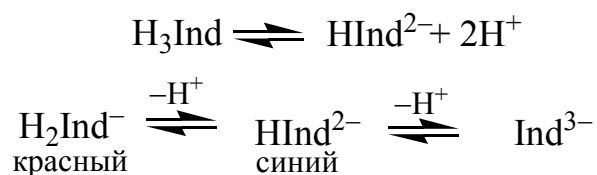
Согласно приведенным уравнениям, 1 моль реагирующих с Na-ЭДТА катионов, независимо от их степени окисления, связывает 1 моль Na-ЭДТА. Равновесия данных превращений смещены вправо, т.к. получаемые комплексные соединения являются очень прочными. Кроме того, в соответствии с принципом Ле Шателье полнота протекания этих реакций увеличивается при повышении pH раствора, т.е. при связывании ионов водорода щелочью. Однако следует иметь в виду, что при повышении pH раствора в осадок может выпадать гидроксид металла. Поэтому при использовании комплексонов в аналитических целях требуется создание оптимального значения pH раствора, зависящего от прочности комплекса и растворимости соответствующего гидроксида. Например, ион железа (III) образует как прочный комплекс с Na-ЭДТА, так и очень малорастворимый гидроксид. Поэтому реакция комплексообразования может протекать при pH не выше 3. Катион  $\text{Ca}^{2+}$  образует менее прочный комплекс и сравнительно хорошо растворимый гидроксид. Он наиболее полно реагирует с Na-ЭДТА при pH 9–10. Определенное значение pH раствора достигается при помощи буферных растворов.

Точку эквивалентности в комплексонометрии устанавливают с помощью индикаторов, представляющих собой органические красители, образующие с катионами окрашенные комплексные соединения (металл-индикаторы). Получаемые при этом комплексные соединения менее устойчивы, чем внутрикомплексные соли, образуемые определяемыми катионами с комплексоном. Поэтому в процессе титрования комплексоном раствора, содержащего окрашенное комплексное соединение, образуемое катионами с индикатором, в точке эквивалентности наблюдается изменение окраски раствора. Это объясняется тем, что комплексное соединение индикатора разрушается и индикатор выделяется в свободном виде. Так как окраска комплексного соединения индикатора отличается от окраски свободного индикатора, то происходит изменение окраски титруемого раствора. Схематично это можно представить следующим образом:

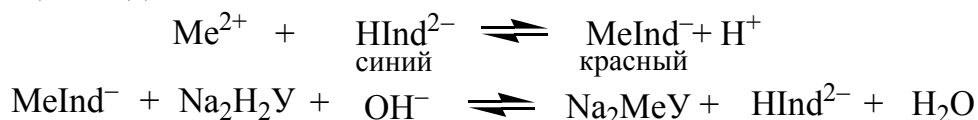


Таким образом, металл-индикатор реагирует на изменение концентрации катиона аналогично тому, как кислотно-основной индикатор ведет себя при изменении pH титруемого раствора.

Индикатором на ионы магния, меди, цинка, марганца, алюминия и др. является эриохром черный Т, который схематично можно представить как ( $\text{H}_3\text{Ind}$ ).



Сам индикатор окрашен в синий цвет, а его комплексы с металлами имеют красное окрашивание. Уравнение реакции можно представить в следующем виде:



Другим широко распространенным металл-индикатором является мурексид (пурпурат аммония), образующий устойчивые комплексные соединения с катионами кальция, никеля, кобальта, меди и др.

Мурексид представляет собой темно-красный порошок, водный раствор которого окрашен в фиолетовый цвет, изменяющийся в зависимости от среды:  $\text{pH} < 9$  — красно-фиолетовый,  $\text{pH} > 11$  — сине-фиолетовый. В процессе титрования солей кальция и других металлов в присутствии мурексида в точке эквивалентности наблюдается изменение красного цвета раствора в сине-фиолетовый цвет.

#### Лабораторная работа № 1

##### *Комплексонометрическое определение кальция*

Получите у лаборанта исследуемый раствор соли кальция в мерной колбе на 50 мл и доведите объем до метки дистиллированной водой. Приготовьте аммиачно-аммонийный буферный раствор, для чего в коническую колбу вместимостью 100 мл отберите мерным цилиндром по 20 мл 20%-ных растворов аммиака и аммония хлорида.

В каждую колбу для титрования внесите по 10 мл исследуемого раствора при помощи аналитической пипетки; затем мерным цилиндром добавьте по 2 мл аммиачно-аммонийного буфера и по 3 капли раствора мурексида (или 1 микрошпатель пластмассовый). Заполните бюретку стандартным раствором трилона Б с молярной концентрацией 0,025 моль/л и титруйте до перехода вишнево-красной окраски в сине-фиолетовую.

По результатам анализа рассчитайте молярную концентрацию эквивалента и титр кальция в исследуемом растворе, а также его массу в 50 мл раствора. Полученные данные занесите в таблицу 17.

Таблица 17 — Результаты комплексонометрического определения кальция трилоном Б

| № | $V(\text{Ca}^{2+})$<br>мл | $V(\text{ЭДТА})$<br>мл | $C_{\text{н}}(\text{Ca}^{2+})$<br>моль/л | $T(\text{Ca}^{2+})$<br>г/мл | $m(\text{Ca}^{2+})$<br>г |
|---|---------------------------|------------------------|------------------------------------------|-----------------------------|--------------------------|
| 1 | 10,0                      |                        |                                          |                             |                          |
| 2 | 10,0                      |                        |                                          |                             |                          |
| 3 | 10,0                      |                        |                                          |                             |                          |

## Лабораторная работа № 2

### Комплексонометрическое определение никеля

Получите у лаборанта исследуемый раствор соли никеля в мерной колбе на 50 мл и доведите объем до метки дистиллированной водой. Приготовьте аммиачно-аммонийный буферный раствор, для чего в коническую колбу вместимостью 100 мл отберите мерным цилиндром по 20 мл 20 %-ных растворов аммиака и аммония хлорида.

В каждую колбу для титрования внесите по 10 мл исследуемого раствора при помощи аналитической пипетки; затем мерным цилиндром добавьте по 2 мл аммиачно-аммонийного буфера и по 3 капли раствора мурексиды (или 1 микрошпатель пластмассовый). Раствор приобретает голубую окраску. Заполните бюретку стандартным раствором трилона Б с молярной концентрацией 0,025 моль/л и приступайте к титрованию. В начале титрования раствор в колбе окрашивается в желтый цвет, а в точке эквивалентности становится фиолетовым.

По результатам анализа рассчитайте молярную концентрацию эквивалента и титр никеля в исследуемом растворе, а также его массу в 50 мл раствора. Полученные данные занесите в таблицу 18.

Таблица 18 — Результаты комплексонометрического определения никеля трилоном Б

| № | $V(\text{Ni}^{2+})$<br>мл | $V(\text{ЭДТА})$<br>мл | $C_n(\text{Ni}^{2+})$<br>моль/л | $T(\text{Ni}^{2+})$<br>г/мл | $m(\text{Ni}^{2+})$<br>г |
|---|---------------------------|------------------------|---------------------------------|-----------------------------|--------------------------|
| 1 | 10,0                      |                        |                                 |                             |                          |
| 2 | 10,0                      |                        |                                 |                             |                          |
| 3 | 10,0                      |                        |                                 |                             |                          |

## Лабораторная работа № 3

### Определение кальция и магния при их совместном присутствии в растворе

1. *Определение суммы кальция и магния:* в каждую колбу для титрования внесите по 10,00 мл исследуемого раствора при помощи аналитической пипетки; затем мерным цилиндром добавьте по 2 мл аммиачно-аммонийного буфера и на кончике шпателя 10–15 мг индикаторной смеси эриохрома черного Т. Перемешайте до ее полного растворения. Заполните бюретку стандартным раствором трилона Б с молярной концентрацией эквивалента 0,025 моль/л и титруйте до перехода красно-сиреневой окраски в синюю.

2. *Определение кальция:* отберите пипеткой 10,00 мл анализируемого раствора в каждую колбу для титрования, добавьте по 2 мл 2 М раствора натрия гидроксида. На кончике шпателя добавьте индикаторную смесь мурексиды. Титруйте раствором трилона Б до перехода вишнево-красной окраски в лиловую.

3. *Определение магния*: объем титранта, израсходованный на титрование магния, вычисляют по разности объемов ЭДТА ( $V_2 - V_1$ ).

Результаты опыта занесите в таблицу 19.

Таблица 19 — Результаты титриметрического определения кальция и магния при их совместном присутствии

| № | V(H <sub>2</sub> O)<br>мл | V <sub>1</sub> (ЭДТА) мл<br>с мурексидом | V <sub>2</sub> (ЭДТА) мл<br>с эриохромом | C <sub>н</sub> (Ca <sup>2+</sup> )<br>моль/л | C <sub>н</sub> (Mg <sup>2+</sup> )<br>моль/л |
|---|---------------------------|------------------------------------------|------------------------------------------|----------------------------------------------|----------------------------------------------|
| 1 | 10,0                      |                                          |                                          |                                              |                                              |
| 2 | 10,0                      |                                          |                                          |                                              |                                              |
| 3 | 10,0                      |                                          |                                          |                                              |                                              |

Из совокупности результатов титрования найдите среднее арифметическое значение объема титранта и содержание магния и кальция в исследуемом растворе по формулам:

$$C_n(\text{Ca}^{2+}) = \frac{C_n(\text{трилонаБ}) \cdot V_1(\text{трилонаБ})}{V(\text{H}_2\text{O})} \text{ [моль/л]}$$

$$C_n(\text{Mg}^{2+}) = \frac{C_n(\text{тр.Б}) \cdot (V_2(\text{тр.Б}) - V_1(\text{тр.Б}))}{V(\text{H}_2\text{O})} \text{ [моль/л]}$$

Для представления содержания ионов Ca<sup>2+</sup> и Mg<sup>2+</sup> в ммоль/л и мг/л выполните расчет по формулам:

$$C_M(\text{Me}^{2+}) = \frac{1}{2} C_n \cdot 1000 \text{ [ммоль/л]}$$

$$C_M \cdot M(\text{Ca}^{2+}) = C_M \cdot 40 \text{ [мг/л]}$$

$$C_M \cdot M(\text{Mg}^{2+}) = C_M \cdot 24 \text{ [мг/л]}$$

#### Лабораторная работа № 4

##### *Определение общей жесткости воды*

Жесткость воды зависит от содержания в ней солей многозарядных катионов, чаще всего Ca<sup>2+</sup> и Mg<sup>2+</sup>, и ее выражают суммарным количеством вещества эквивалента этих и других многозарядных катионов в 1 л воды. Все катионы образуют прочные комплексы с трилоном Б. Поэтому комплексонометрическое титрование образцов воды оказывается прекрасным методом определения общей (суммарной) жесткости. Индикатор эриохром черный Т образует окрашенный комплекс с ионом магния, который характеризуется наибольшей константой устойчивости среди комплексонов многозарядных ионов. Поэтому в ходе анализа комплексон реагирует с ионами магния в последнюю очередь, что и обеспечивает определение суммарной жесткости.

Приготовьте аммиачно-аммонийный буфер, как описано в лабораторной работе N 1. Мерной пипеткой отберите в колбы для титрования 10 мл



анализируемой воды, добавьте 2 мл буферного раствора (при помощи мерного цилиндра) и добавьте по 10 мг (0,5 стеклянного шпателя) эриохрома черного Т. Заполните бюретку стандартным раствором Na-ЭДТА и титруйте исследуемый раствор до перехода окраски из красно-сиреневой в синюю с зеленоватым оттенком. В конце титрования титрант добавляйте медленно (с промежутком 3–5 секунд между каплями), следя за постепенным изменением окраски. Сделав отсчет показания бюретки, следует добавить еще 1 каплю титранта, чтобы убедиться, что окраска больше не изменится. Титрование повторите до получения трех сходящихся результатов.

Из совокупности результатов титрования найдите среднее арифметическое значение объема титранта и рассчитайте общую жесткость воды (ОЖ) по формуле:

$$ОЖ = \frac{C_n(ЭДТА) \cdot V(ЭДТА)}{V(H_2O)} \cdot 1000 \text{ (ммоль / л)}$$

Результаты опыта занесите в таблицу 20.

Таблица 20 — Результаты титриметрического определения жесткости воды комплексонометрическим способом

| № | V(H <sub>2</sub> O)<br>мл | V(ЭДТА)<br>мл | ОЖ<br>ммоль/л |
|---|---------------------------|---------------|---------------|
| 1 | 10,0                      |               |               |
| 2 | 10,0                      |               |               |
| 3 | 10,0                      |               |               |

#### ФОРМА ОТЧЕТА:

1. Изложите теоретические основы метода комплексонометрии.
2. Составьте уравнения реакций, протекающих при титровании.
3. Заполните таблицы, приведенные в методических указаниях.
4. Приведите необходимые расчеты.
5. Выполните статистическую обработку полученных результатов.

#### ВОПРОСЫ ДЛЯ САМОКОНТРОЛЯ ЗНАНИЙ:

1. Теоретические основы комплексонометрии.
2. Комплексоны и их особенности.
3. Стандартизация титрантов в комплексонометрии.
4. Классификация методов комплексонометрии.
5. Индикаторы комплексонометрии, принцип их действия.

#### **Расчетные задачи**

1. На титрование 50 мл воды с индикатором эриохромом черным Т затрачено 4,58 мл раствора трилона Б с молярной концентрацией эквивален-

та 0,05114 моль/л. Рассчитайте жесткость воды (суммарное содержание в растворе ионов кальция и магния).

*Ответ:* 4,6844 ммоль/л

2. На титрование 50 мл воды затрачено 2,06 мл раствора трилона Б с молярной концентрацией эквивалента 0,0780 моль/л. Рассчитайте общую жесткость воды в ммоль/л.

*Ответ:* 3,214 ммоль/л

3. Из навески 0,7315 г магний хлорида приготовлено 200 мл раствора магний хлорида. На титрование 20,0 мл этого раствора израсходовано 15,40 мл раствора трилона Б. Рассчитайте молярную концентрацию эквивалента трилона Б в моль/л.

*Ответ:* 0,1 моль/л  
4,4 ммоль/л; 1,8 ммоль/л

4. Для определения содержания кальций хлорида в кристаллогидрате навеску вещества 0,4404 г растворили в воде и приготовили 200 мл раствора. На титрование 10,00 мл этого раствора расходуется в среднем 4,12 мл раствора трилона Б с молярной концентрацией эквивалента 0,0504 моль/л. Рассчитайте массовую долю кальций хлорида в кристаллогидрате.

*Ответ:* 52,3 %

5. Определите общую, временную и постоянную жесткость воды, если на титрование 50,0 мл ее было затрачено 12,4 мл раствора трилона Б молярной с концентрацией эквивалента 0,0250 моль/л, а на титрование 50,0 мл этой же воды после кипячения и фильтрования пошло 8,80 мл раствора трилона Б той же концентрации.

*Ответ:* 6,2 ммоль/л;

6. Определите содержание ионов алюминия в анализируемом растворе по следующим данным: к анализируемому раствору добавили 10,00 мл раствора трилона Б с молярной концентрацией эквивалента 0,1140 моль/л. На титрование избытка трилона Б пошло 2,5 мл 0,101 н. раствора цинк сульфата.

*Ответ:* 7,98 мг

### ПРИМЕРЫ РЕШЕНИЯ ТИПОВЫХ ЗАДАЧ

*Пример 1.* Для определения кальция в сыворотке крови 1 мл ее оттитровали 1,36 мл раствора ЭДТА с  $C_n = 0,002$  моль/л в присутствии индикатора мурексида. Определите концентрацию ионов кальция в сыворотке в ммоль/л.

*Решение:*

1. В основе определения лежит реакция комплексообразования, уравнение которой можно представить следующим образом:



2. Из приведенного уравнения видно, что количество эквивалента кальция равно количеству эквивалента ЭДТА ( $H_2Y^{2-}$ ):

$$C_n(Ca^{2+}) \cdot V(Ca^{2+}) = C_n(H_2Y^{2-}) \cdot V(H_2Y^{2-}),$$

откуда

$$C_n(Ca^{2+}) = \frac{C_n(H_2Y^{2-}) \cdot V(H_2Y^{2-})}{V(Ca^{2+})} = \frac{0,002 \cdot 1,36}{1} = 2,72 \cdot 10^{-3} \text{ моль / л} = 2,72 \text{ ммоль / л}$$

или

$$2,72 \cdot 20 = 54,5 \text{ мг / л}$$

Ответ: 2,72 ммоль/л  
54,5 мг/л

## ГЛАВА 3 ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИЕ МЕТОДЫ АНАЛИЗА

### 3.1. Электрохимический анализ

Электрохимическими называются процессы, протекающие в растворе под воздействием электрического тока, либо процессы, протекание которых сопровождается возникновением электрического тока во внешней цепи.

Электрохимические методы анализа основаны на использовании электрохимических процессов, происходящих в электролитической ячейке. Большинство из них являются окислительно-восстановительными.



Электрохимические методы анализа характеризуются высокой чувствительностью, низкими пределами обнаружения, широким интервалом определяемых концентраций, простотой и невысокой стоимостью аппаратуры.

### *ПОТЕНЦИОМЕТРИЧЕСКОЕ ОПРЕДЕЛЕНИЕ pH РАСТВОРОВ*

Потенциометрический метод анализа основан на измерении электродного потенциала и нахождении зависимости между его величиной и активностью потенциалоопределяющего компонента в растворе. Для этого необходимо составить гальванический элемент (ГЭ) из двух электродов, между которыми возникает электродвижущая сила (Е).

$$E = E^0 + 0,059 \text{ pH}$$

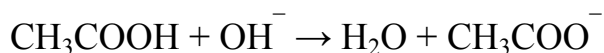
На измерении электродвижущей силы (ЭДС) гальванических элементов основан принцип работы различных потенциометров (рисунок 23).



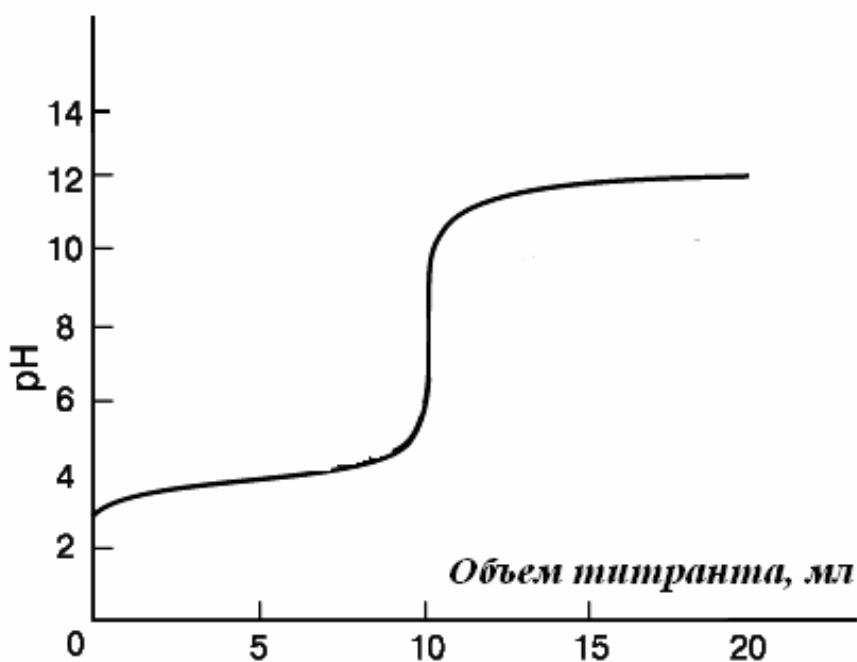
## Лабораторная работа № 1

### *Определение концентрации раствора слабой кислоты потенциометрическим методом*

Для определения концентрации уксусной кислоты к ее раствору приливают малыми порциями раствор калий гидроксида с известной концентрацией и после каждого добавления титранта измеряют значение рН. При титровании раствора уксусной кислоты щелочью протекает реакция:



Окончанию реакции соответствует появление резкого изменения рН раствора (скачка титрования), что проявляется в виде почти вертикальной линии при построении кривой потенциометрического титрования. Кривая потенциометрического титрования выражает графическую зависимость рН раствора от объема приливаемой щелочи (рисунок 25).



**Рисунок 25 — Кривая потенциометрического титрования уксусной кислоты раствором калий гидроксида**

**ВЫПОЛНЕНИЕ ОПЫТА:** В стакан для титрования с помощью пипетки отмеряют 10 мл раствора уксусной кислоты. Опускают в раствор стеклянный и хлорсеребряный электроды и измеряют исходное значение рН.

Раствор кислоты титруют, добавляя щелочь из бюретки порциями, объем которых указан в таблице 21. После добавления каждой порции титранта раствор тщательно перемешивают круговыми движениями и измеряют величину рН. Результаты измерений записывают в таблицу 21.

Таблица 21 — Результаты измерений рН в процессе потенциометрического титрования

| №  | Общий объем титранта мл | Объем добавляемого титранта мл | рН раствора |
|----|-------------------------|--------------------------------|-------------|
| 1. | 0                       | 0                              |             |
| 2. | 1                       | 1                              |             |
| 3. | 2                       | 1                              |             |
| 4. | 3                       | 1                              |             |
| 5. | 4                       | 1                              |             |
| 6. | 5                       | 1                              |             |
| 7. | 6                       | 1                              |             |
| 8. | 7                       | 1                              |             |
| 9. | 8                       | 1                              |             |

По данным таблицы строят кривую потенциометрического титрования (рисунок 26).

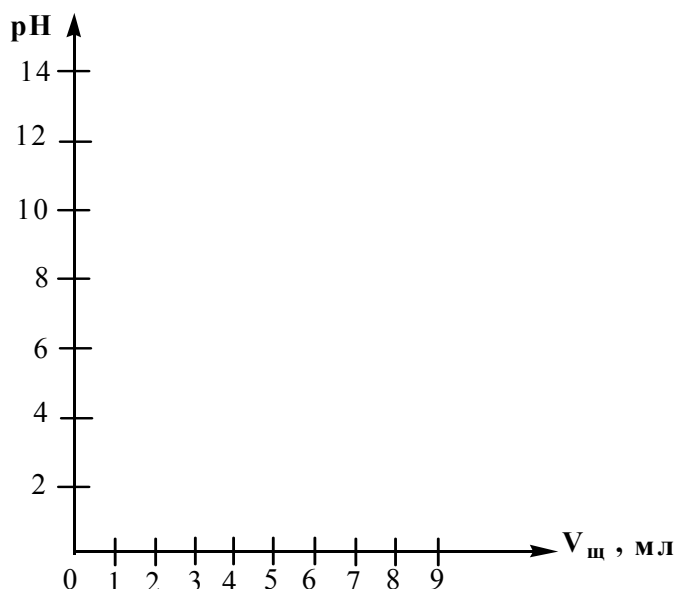


Рисунок 26 — Шкала построения кривой потенциометрического титрования

Важное место в процедуре титрования составляют математические методы нахождения точки эквивалентности. Один из наиболее распространенных способов состоит в нахождении центра симметрии кривой титрования, исходя из того, что в окрестности точки эквивалентности кривая центральносимметрична. Для нахождения центра симметрии проводятся 3 прямые. Две прямые параллельны друг другу и являются касательными к некоторым участкам кривой титрования (рисунок 27). Чем ближе эти прямые будут находиться к точке эквивалентности, тем лучше. Третья прямая максимально совпадает со скачком на кривой титрования. Если полученный отрезок АВ разделить пополам, то найденная точка является искомой точкой эквивалентности.

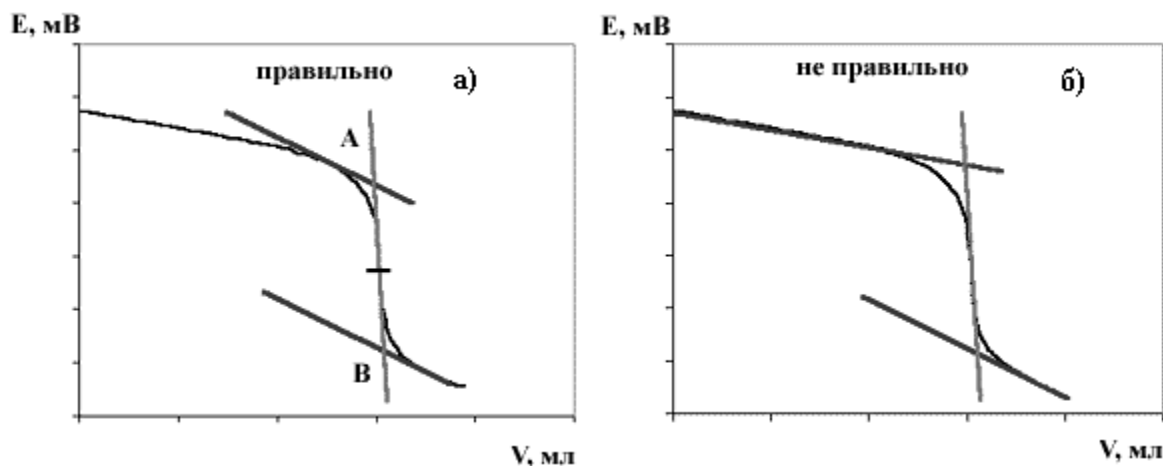


Рисунок 27 — Определение середины скачка титрования на кривой потенциометрического титрования

По кривой потенциометрического титрования определяют эквивалентный объем щелочи, пошедшей на титрование кислоты, опуская из середины скачка титрования перпендикуляр на ось абсцисс.

Из соотношения:

$$V(\text{KOH}) \cdot C_{\text{н}}(\text{KOH}) = V(\text{CH}_3\text{COOH}) \cdot C_{\text{н}}(\text{CH}_3\text{COOH})$$

определяют концентрацию уксусной кислоты в растворе:

$$C_{\text{н}}(\text{CH}_3\text{COOH}) = \frac{C_{\text{н}}(\text{KOH}) \cdot V(\text{KOH})}{V(\text{CH}_3\text{COOH})}$$

где  $C_{\text{н}}(\text{KOH})$  — концентрация щелочи, моль/л

$V(\text{KOH})$  — эквивалентный объем щелочи, мл

$V(\text{CH}_3\text{COOH})$  — объем взятой кислоты, мл

## Лабораторная работа № 2

### Определение константы диссоциации ( $K_a$ ) уксусной кислоты

Для определения  $K_a$  по кривой потенциометрического титрования (рисунок 25) находят pH раствора, соответствующий добавлению к раствору уксусной кислоты половины эквивалентного объема калий гидроксида. Для более точного определения  $K_a$  к раствору кислоты добавляют половину эквивалентного объема титранта и измеряют значение pH. Поскольку в этом случае кислота нейтрализована на 50%, то концентрация кислоты равна концентрации соли, т.е.

$$C_{\text{н}}(\text{CH}_3\text{COOH}) = C_{\text{н}}(\text{CH}_3\text{COO}^-)$$

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

Из уравнения следует

$$K_a = [H^+]$$

$$pK_a = pH$$

$$pK_a = -\lg K_a$$

$$K_a = 10^{-pK_a}$$

**ВЫПОЛНЕНИЕ ОПЫТА:** В стакан с помощью пипетки отмеряют 10 мл раствора уксусной кислоты и приливают из бюретки половину объема титранта калий гидроксида, пошедшего на титрование в первом задании для достижения эквивалентной точки. Опускают электроды в раствор и измеряют pH раствора, значение которого равно  $pK_a$ . По значению  $pK_a$  рассчитывают константу диссоциации. По окончании опыта рассчитать абсолютную и относительную ошибки для  $pK_a$ (эксп.).

**ФОРМА ОТЧЕТА:**

1. Изложите теоретические основы метода потенциометрии.
2. Составьте уравнения реакций, протекающих при титровании.
3. Заполните таблицы, приведенные в методических указаниях.
4. Приведите необходимые расчеты.
5. Постройте кривую потенциометрического титрования уксусной кислоты раствором калий гидроксида (на миллиметровой бумаге).

**ВОПРОСЫ ДЛЯ САМОКОНТРОЛЯ ЗНАНИЙ:**

1. На чем основаны потенциометрические методы анализа?
2. В чем сущность прямой и косвенной потенциометрии?
3. Что представляют собой электроды 1 рода? Привести примеры.
4. Что представляют собой электроды 2 рода? Привести примеры.

**Расчетные задачи и упражнения:**

1. Возможно ли самопроизвольное протекание окислительно-восстановительной реакции при стандартных условиях:



$$\varphi^\circ (Cr_2O_7^{2-}/Cr^{3+}) = 1,33 \text{ В}$$

$$\varphi^\circ (O_2/H_2O_2) = 0,68 \text{ В}$$

2. Возможно ли самопроизвольное протекание окислительно-восстановительной реакции при стандартных условиях:



$$\varphi^\circ (MnO_4^-/MnO_4^{2-}) = 0,56 \text{ В}$$

$$\varphi^\circ (IO_3^-/I^-) = 0,26 \text{ В?}$$

3. Определите ЭДС гальванического элемента  $Al/Al^{3+} // Cu^{2+}/Cu$ , если

$$C_M (Al^{3+}) = 10^{-3} \text{ моль/л}$$

$$\varphi^\circ (Al^{3+}/Al) = -1,66 \text{ В}$$

$$C_M (Cu^{2+}) = 10^{-2} \text{ моль/л}$$

$$\varphi^\circ (Cu^{2+}/Cu) = 0,337 \text{ В}$$

Ответ: 1,996 В



4 Вычислить окислительно-восстановительный потенциал платинового электрода, помещенного в раствор  $\text{FeSO}_4$  на 99,9% оттитрованного раствором  $\text{KMnO}_4$ . ( $\varphi^\circ(\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}) = 0,771 \text{ В}$ ).

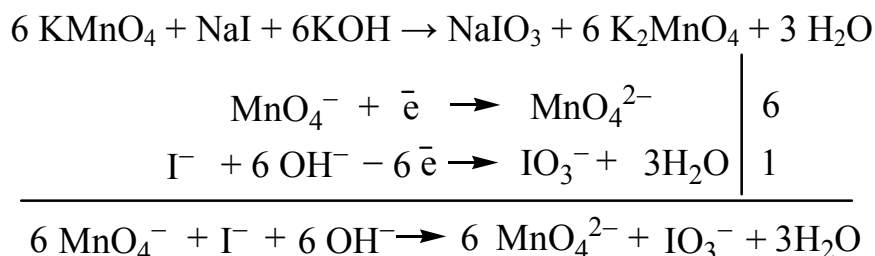
Ответ: 0,945 В

## ПРИМЕРЫ РЕШЕНИЯ ТИПОВЫХ ЗАДАЧ

*Пример 1.* Рассчитайте стандартное значение ЭДС и константу равновесия предложенной окислительно-восстановительной реакции. Укажите направление протекания ОВР при стандартных условиях ( $\varphi^\circ(\text{MnO}_4^-/\text{MnO}_4^{2-}) = 0,56 \text{ В}$ ;  $\varphi^\circ(\text{IO}_3^-/\text{I}^-) = 0,26 \text{ В}$ ).

*Решение:*

1. Составим уравнение окислительно-восстановительной реакции и расставим коэффициенты методом ионно-электронных схем:



2. Рассчитаем ЭДС окислительно-восстановительного процесса:

$$E = \varphi_{\text{MnO}_4^-/\text{MnO}_4^{2-}} - \varphi_{\text{IO}_3^-/\text{I}^-} = 0,56 - 0,26 = 0,3 \text{ В}$$

Так как  $E > 0$ , то процесс протекает самопроизвольно при стандартных условиях.

3. Определяем константу равновесия по формуле:

$$K = 10^{\frac{nE^\circ}{0,0592}} = 10^{\frac{6 \cdot 0,3}{0,0592}} = 10^{30,41} = 2,57 \cdot 10^{30}$$

$K \gg 1$ , значит, равновесие данной реакции смещено вправо.

Ответ: 0,3 В;  
 $2,57 \cdot 10^{30}$

*Пример 2.* Гальванический элемент состоит из водородного и хлорсеребряного электродов. Окислительно-восстановительный потенциал хлорсеребряного электрода равен 0,222 В. Определить рН крови, если электродвижущая сила равна 0,659 В.

*Решение:*

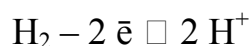
1. ЭДС гальванического элемента определяем по формуле:

$$E = \varphi_{\text{кат}} - \varphi_{\text{анод}} = \varphi_{\text{хл}} - \varphi_{\text{H}^+}$$

2. Отсюда выражаем окислительно-восстановительный потенциал водородного электрода:

$$\varphi_{H^+} = -E + \varphi_{хл} = \varphi_{хл} - E = 0,222 - 0,659 = -0,437B$$

3. Потенциал водородного электрода связан с концентрацией ионов водорода уравнением:



$$\varphi = \varphi^o(H^+) + \frac{0,0592}{2} \lg[H^+]^2 = 0 + 0,0592 \lg[H^+] = -0,0592 pH$$

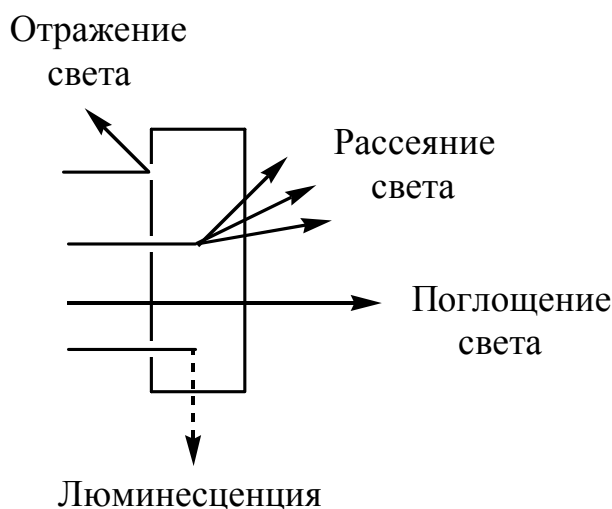
4. Следовательно, водородный показатель крови равен:

$$pH = -\frac{\varphi}{0,059} = -\frac{-0,437}{0,0592} = 7,4$$

*Ответ: 7,4*

### 3.2. Фотометрический анализ

К оптическим (спектральным) методам анализа относятся методы, основанные на взаимодействии электромагнитного излучения с веществом.

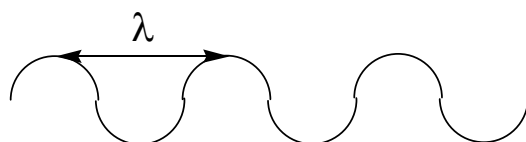


**Рисунок 28 — Общая картина взаимодействия электромагнитного излучения с веществом**

Это взаимодействие приводит к различным энергетическим переходам, которые регистрируются экспериментально в виде поглощения, излучения, отражения и рассеяния электромагнитного излучения (рисунок 28).

Электромагнитное излучение может быть охарактеризовано следующими параметрами:

— длина волны ( $\lambda$ ) — расстояние между двумя максимумами волны, м, нм, мкм (рисунок 29).



$$1 \text{ нм} = 10^{-9} \text{ м}$$

$$1 \text{ мкм} = 10^{-6} \text{ м}$$

Рисунок 29 — Длина волны

— частота ( $\nu$ ) — число колебаний в 1 секунду,  $\text{с}^{-1}$  или Гц.

$$\nu = \frac{c}{\lambda}; \quad (11)$$

где  $c$  — скорость света в вакууме ( $2,9979 \cdot 10^8 \text{ м/с}$ ).

— волновое число ( $\bar{\nu}$ ) — число длин волн, приходящихся на 1 см пути излучения в вакууме,  $\text{см}^{-1}$ .

$$\bar{\nu} = \frac{1}{\lambda} \quad (12)$$

— энергия излучения ( $E$ ), Дж или эВ.

$$E = h\nu \quad (13)$$

где  $h$  — постоянная Планка ( $6,626 \cdot 10^{-34} \text{ Дж}\cdot\text{с}$ ).

Важнейшей характеристикой электромагнитного излучения является его спектр, т.е. совокупность различных значений, которые может принимать данная физическая величина.

Совокупность всех частот или длин волн электромагнитного излучения называется электромагнитным спектром (рисунок 30).

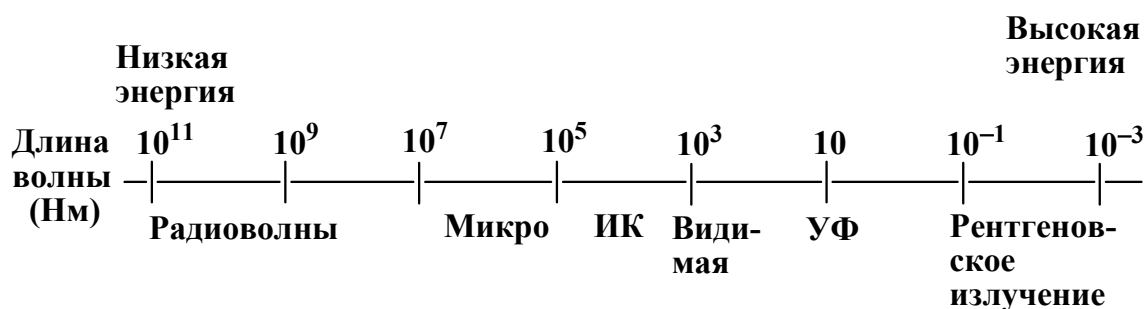


Рисунок 30 — Области электромагнитного спектра

Ультрафиолетовая область (УФ) охватывает диапазон 10–380 нм, инфракрасная область (ИК) — 750– $1 \cdot 10^5$  нм, видимый свет занимает узкую область — 380–750 нм.

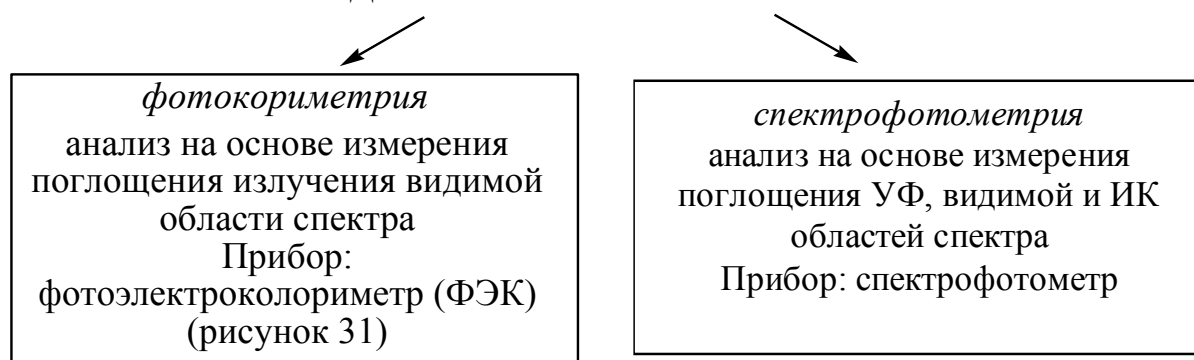
## КЛАССИФИКАЦИЯ МЕТОДОВ ОПТИЧЕСКОГО АНАЛИЗА

1. Методы, основанные на поглощении веществом светового потока. К ним относятся фотоколориметрия и спектрофотометрия.

2. Методы, основанные на излучении веществом электромагнитных волн. К ним относятся фотометрия пламени, атомно-флуоресцентный анализ.

Фотометрический анализ (молекулярная абсорбционная спектроскопия) основан на избирательной способности вещества поглощать электромагнитные излучения оптического диапазона. При некоторых длинах волн свет поглощается интенсивно, а при некоторых — не поглощается совсем.

### МЕТОДЫ ФОТОМЕТРИЧЕСКОГО АНАЛИЗА



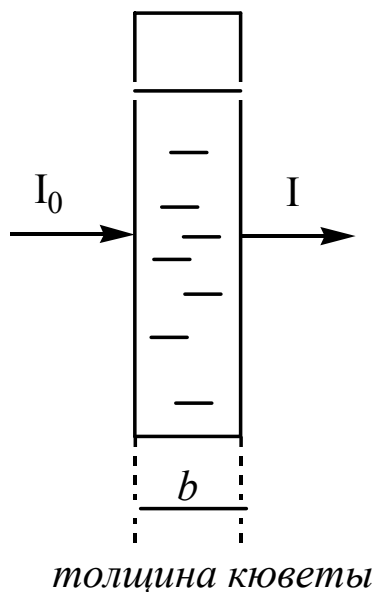
Фотоколориметрический метод анализа основан на сравнении интенсивности окраски исследуемого раствора с окраской раствора, концентрация которого неизвестна. Раствор с известной концентрацией называется стандартным или образцовым раствором.



Рисунок 31 — Фотометр КФК-3

Фотоколориметрические методы широко распространены в работе клинических лабораторий для количественного определения йода, азота, мочевой кислоты в моче, билирубина и холестерина в крови и желчи, гемоглобина в крови и т. д.

В основе фотоколориметрического анализа лежит закон светопоглощения Бугера-Ламберта-Бера: *при прохождении светового потока через поглощающий раствор интенсивность прошедшего светового потока ( $I$ ) отличается от интенсивности падающего светового потока ( $I_0$ ) на поглощение света раствором* (рисунок 32).



**Рисунок 32 — Прохождение светового потока через поглощающую среду**

Отношение  $I/I_0$  называется пропусканием раствора и обозначается  $T$ .

$$T = \frac{I}{I_0}. \quad (14)$$

Важной характеристикой раствора является оптическая плотность  $D$ :

$$D = \lg \frac{I_0}{I} = -\lg T. \quad (15)$$

Взаимосвязь между оптической плотностью и пропусканием раствора (%) выражают формулой:

$$D = -\lg \frac{T}{100} = 2 - \lg T. \quad (16)$$

Уменьшение интенсивности света при прохождении через поглощающий раствор подчиняется закону Бугера-Ламберта-Бера:

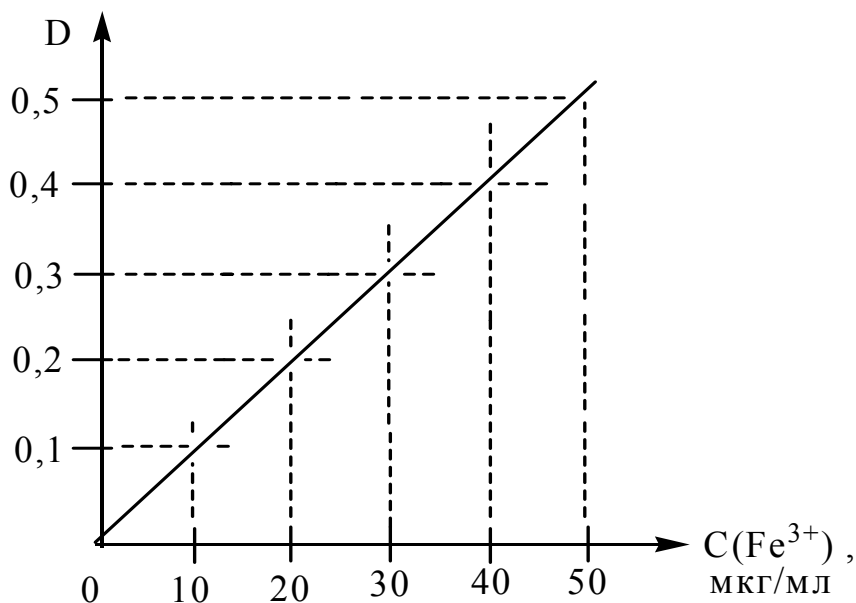
$$I = I_0 \cdot 10^{-\varepsilon cb} \quad (17)$$

Или 
$$D = \varepsilon bc, \quad (18)$$

где  $\varepsilon$  — молярный коэффициент поглощения, являющийся основной характеристикой поглощения света системой при данной длине волны.

Существуют различные методы фотокolorиметрического определения вещества в растворе:

1. *Метод калибровочного (градуировочного) графика.* Готовят серию из 5–8 стандартных растворов разных концентраций, измеряют их оптическую плотность, строят график в координатах  $D$ – $C$ . Затем измеряют поглощение анализируемого раствора и по графику определяют его концентрацию (рисунок 33).



**Рисунок 33 — График зависимости оптической плотности от концентрации вещества**

2. *Метод добавок.* К анализируемому раствору добавляют точную навеску вещества. Измерив оптическую плотность раствора с добавкой (D) и без добавки (D<sub>0</sub>), рассчитывают концентрацию анализируемого раствора (C<sub>0</sub>):

$$C_0 = \frac{C \cdot D_0}{D} . \quad (19)$$

3. *Метод стандартных растворов.* Оптическую плотность исследуемого раствора (D<sub>x</sub>) сравнивают с оптической плотностью стандартного раствора (D<sub>см.</sub>) этого же вещества. Незвестную концентрацию исследуемого раствора (C<sub>x</sub>) рассчитывают по формуле:

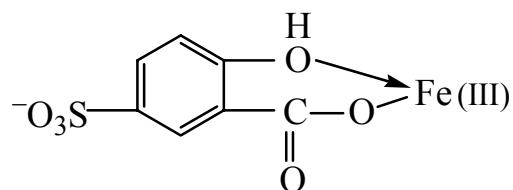
$$C_x = \frac{C_{см.} \cdot D_x}{D_{см.}} , \quad (20)$$

где C<sub>см.</sub> — концентрация стандартного раствора, моль/л.

### Лабораторная работа № 1

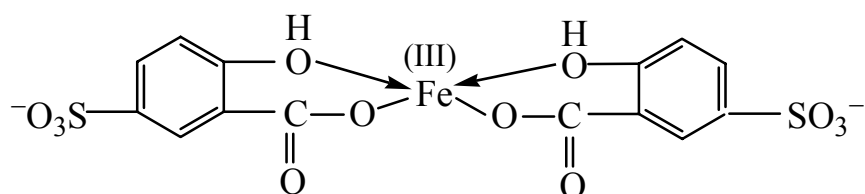
*А. Построение калибровочной кривой определения Fe (III) фотоколориметрическим методом с сульфосалициловой кислотой в кислой среде*

Железо (III) образует с сульфосалициловой кислотой ряд комплексных соединений в зависимости от кислотности раствора. Относительно состава комплексов мнения разноречивы. Считают, что при pH 1,8–2,5 образуется комплексное соединение с соотношением компонентов 1:1, растворы которого окрашены в фиолетовый цвет:



Моносульфосалицилат железа имеет максимум поглощения при 510 нм и молярный коэффициент поглощения  $1,8 \cdot 10^3$ .

При увеличении pH до 4–8 возникает красно-бурая окраска раствора. Предполагают, что при этом образуется комплексное соединение состава 1:2:



При pH 9–11,5 образуется комплекс, растворы которого окрашены в желтый цвет ( $\lambda = 416$  нм,  $\varepsilon = 5,8 \cdot 10^3$ ). Относительно состава данного соединения мнения различны. Считают, что в третьей молекуле сульфосалициловой кислоты отщепляется ион водорода гидроксигруппы, и в результате упрочнения связи железа с кислородом этой группы наблюдается сдвиг максимума поглощения в коротковолновую область спектра.

Комплексные соединения железа с сульфосалициловой кислотой устойчивее роданидных комплексов, что позволяет применять данный метод для определения железа в присутствии фосфатов, ацетатов и боратов.

В присутствии ионов  $\text{Mg}^{2+}$  и  $\text{Al}^{3+}$  в щелочной среде следует брать избыток реагента из-за связывания ими сульфосалициловой кислоты. Ион  $\text{Mn}^{2+}$  мешает определению железа в аммиачной среде.

Таким образом, в присутствии всех перечисленных элементов наиболее применим способ определения железа в кислой среде.

**ОПЫТ:** В мерные колбы на 50 мл вносят по 1, 2, 3, 5, 6, 8 мл стандартного раствора железо-аммонийных квасцов ( $\text{NH}_4\text{Fe}(\text{SO}_4)_2 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$ ), в каждую добавляют по 1 мл 2 н. раствора серной кислоты и по 10 мл раствора с массовой долей 10 % сульфосалициловой кислоты. Объем доводят до метки дистиллированной водой и фотометрируют.

Измеряют оптическую плотность (D) при  $\lambda = 510$  нм по отношению к «холостому» раствору, кювета толщиной 1 см. «Холостой» раствор готовят следующим образом: в мерную колбу на 50 мл вносят 1 мл 2 н. раствора серной кислоты и 10 мл раствора с массовой долей 10 % сульфосалициловой кислоты, объем доводят дистиллированной водой до метки. Все стандартные растворы готовят в двух повторностях.

После фотометрирования по полученным данным строят калибровочный график зависимости оптической плотности от концентрации Fe (III).

Полученные данные заносят в таблицу 22.

Таблица 22 — Зависимость оптической плотности от концентрации Fe (III)

| Содержание Fe(III)<br>мкг/мл | Оптическая плотность раствора (D) |                |                  |
|------------------------------|-----------------------------------|----------------|------------------|
|                              | D <sub>1</sub>                    | D <sub>2</sub> | D <sub>ср.</sub> |
|                              |                                   |                |                  |

*Б. Построение калибровочной кривой определения Fe (III) фотоколориметрическим методом с сульфосалициловой кислотой в щелочной среде*

В мерные колбы на 50 мл вносят по 0, 1, 3, 5, 10 мл стандартного раствора соли Мора  $(\text{NH}_4)_2\text{Fe}(\text{SO}_4)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ , что соответствует 0, 5, 15, 25, 50 мкг/мл железа. В каждую колбу добавляют по 25–30 мл воды, 3–5 капель водного раствора аммиака (для создания pH 6–8), 1 мл 2 н.  $\text{NH}_4\text{Cl}$ , 1 мл 20 % раствора сульфосалициловой кислоты и 1 мл 10 % раствора аммиака. Объем доводят до метки дистиллированной водой и через 15 мин. фотометрируют.

Измеряют оптическую плотность (D) при  $\lambda = 416$  нм по отношению к «холостому» раствору, кювета толщиной 5 см.

«Холостой» раствор готовят следующим образом: в мерную колбу на 50 мл вносят 25 мл воды, 3–5 капель водного раствора аммиака (для создания pH 6–8), 1 мл 2 н.  $\text{NH}_4\text{Cl}$ , 1 мл 20 % раствора сульфосалициловой кислоты и 1 мл 10 % раствора аммиака. Объем доводят дистиллированной водой до метки.

После фотометрирования по полученным данным строят калибровочный график зависимости оптической плотности от концентрации Fe(III).

Предел обнаружения Fe(III) 0,1 мг/л.

Стандартный раствор готовят следующим образом: 0,351 г соли Мора растворяют в мерной колбе на 500 мл, добавляют 5 мл серной кислоты ( $\rho = 1,84$  г/мл) и доводят дистиллированной водой до метки.

В 1 мл стандартного раствора содержится 0,1 мг Fe(III). Стандартный раствор разбавляют в 20 раз, что соответствует содержанию 0,005 мг Fe(III) в 1 мл приготовленного раствора.

**Лабораторная работа № 2**

*А. Определение содержания Fe(III) фотоколориметрическим методом с сульфосалициловой кислотой в кислой среде*

К анализируемому раствору соли железа (III) в мерной колбе на 50 мл добавляют 1 мл 2 н. раствора серной кислоты и 10 мл раствора с массовой долей 10 % сульфосалициловой кислоты, затем доводят объем до метки дистиллированной водой и фотометрируют против «холостой» пробы при  $\lambda = 510$  нм. По калибровочному графику определяют содержание железа, мкг/мл.

Содержание Fe (III) в анализируемом образце определяют по формуле:

$$m(\text{Fe}^{3+}) = a \cdot 50$$

где  $a$  — содержание катиона железа  $\text{Fe}^{3+}$  (мкг/мл), определенное по калибровочному графику.



*Б. Определение содержания Fe(III) фотоколориметрическим методом с сульфосалициловой кислотой в щелочной среде*

К анализируемому раствору соли железа (III) в мерную колбу на 50 мл добавляют 1 мл 2 н.  $\text{NH}_4\text{Cl}$ , 1 мл 20 % раствора сульфосалициловой кислоты и 1 мл 10 % раствора аммиака. Объем доводят дистиллированной водой до метки и фотометрируют против «холостой» пробы при  $\lambda = 416$  нм. По калибровочному графику определяют содержание железа, мкг/мл.

Находят содержание Fe(III) в анализируемом образце.

**ФОРМА ОТЧЕТА:**

1. Изложить теоретические основы фотометрических методов анализа растворов.
2. Заполнить таблицу 22 и построить калибровочный график в координатах: D — содержание Fe(III), мкг/мл (на миллиметровой бумаге).
3. Определить содержание железа (III) в исследуемом растворе при помощи калибровочного графика.
4. Выполнить статистическую обработку результатов определения.

**ВОПРОСЫ ДЛЯ САМОКОНТРОЛЯ ЗНАНИЙ:**

1. Понятие об оптических (спектральных) методах анализа, их классификация.
2. Теоретические основы фотометрических методов анализа: фотоколориметрический и спектрофотометрический методы.
3. Основные закономерности светопоглощения. Закон Бугера-Ламберта-Бера.
4. Фотокалориметрические методы определения вещества в растворе: метод градуировочного графика, метод добавок, метод стандартных растворов.

***Расчетные задачи и упражнения:***

1. Определите содержание  $\text{Cu}^{2+}$  (в моль/л и мг/л), если оптическая плотность раствора аммиаката меди (II) в кювете с толщиной 2 см составляет 0,254, а молярный коэффициент поглощения  $\epsilon = 423,3$ .

*Ответ:*  $3 \cdot 10^{-4}$  моль/л,  
19,2 мг/л

2. Определите содержание Fe (III) (в мг/л), если оптическая плотность раствора соли железа (III) с сульфосалициловой кислотой в кювете толщиной 2 см равна 0,44. Оптическая плотность стандартного раствора, содержащего 2 мг/л, равна 0,28.

*Ответ:* 3,14 мг/л

3. Вычислите молярный коэффициент поглощения  $\varepsilon$  раствора аммиаката меди (II), если оптическая плотность его, содержащего 9,6 мг/л  $\text{Cu}^{2+}$ , в кювете толщиной 2 см равна 0,127.

*Ответ:* 423,3

4. Марганец — один из важнейших микроэлементов живой природы. При определении марганца в виде перманганата оптическая плотность раствора, содержащего 0,12 мг марганца в 100 см<sup>3</sup>, равна 0,152 ( $\lambda = 525$  нм,  $\ell = 3$  см). Найти молярный коэффициент светопоглощения.

*Ответ:*  $2,3 \cdot 10^3$

5. Молярный коэффициент светопоглощения пиридина при 257 нм равен 103. Вычислить светопропускание 0,001 моль/дм<sup>3</sup> раствора пиридина при толщине светопоглощающего слоя 5 и 1 мм.

*Ответ:* 31,6 %; 79,4 %

### ПРИМЕРЫ РЕШЕНИЯ ТИПОВЫХ ЗАДАЧ

*Пример 1.* Навеску массой 0,0162 г п-нитроанилина  $\text{NH}_2\text{C}_6\text{H}_4\text{NO}_2$  растворили в мерной колбе вместимостью 50,00 см<sup>3</sup>. Полученный раствор разбавили в 100 раз. Оптическая плотность разбавленного раствора  $D = 0,40$  ( $\lambda = 368$  нм,  $b = 10$  мм). Вычислите молярный коэффициент светопоглощения п-нитроанилина.

*Решение:*

1. Молярный коэффициент светопоглощения ( $\varepsilon$ ) вычисляем по основному закону светопоглощения:

$$D = \varepsilon \cdot C_M \cdot b$$

где  $C_M$  — молярная концентрация поглощающего вещества, моль/дм<sup>3</sup>

$b$  — толщина светопоглощающего слоя, см

откуда 
$$\varepsilon = \frac{D}{C_M \cdot b}$$

2. Находим молярную концентрацию п-нитроанилина в исходном растворе:

$$C_M(\text{NH}_2\text{C}_6\text{H}_4\text{NO}_2) = \frac{m(\text{NH}_2\text{C}_6\text{H}_4\text{NO}_2) \cdot 1000}{V \cdot M(\text{NH}_2\text{C}_6\text{H}_4\text{NO}_2)} = \frac{0,0162 \cdot 1000}{50,00 \cdot 138,0} = 2,35 \cdot 10^{-3} \text{ моль/дм}^3$$

После разбавления раствора концентрация п-нитроанилина уменьшится в 100 раз ( $2,35 \cdot 10^{-5}$  моль/дм<sup>3</sup>):

$$\varepsilon = \frac{0,40}{2,35 \cdot 10^{-5} \cdot 1,00} = 1,70 \cdot 10^4 \text{ дм}^3 / \text{моль} \cdot \text{см}$$

*Ответ:*  $\varepsilon = 1,70 \cdot 10^4$  дм<sup>3</sup>/моль·см

**Пример 2.** В 6 мерных колб вместимостью 100,0 см<sup>3</sup> поместили 1,00; 2,00; 3,00; 4,00; 5,00 и 6,00 см<sup>3</sup> стандартного раствора Fe<sup>3+</sup> с концентрацией 10,0 мг/см<sup>3</sup>. После проведения реакции с сульфосалициловой кислотой оптические плотности растворов соответственно равны: 0,12; 0,25; 0,37; 0,50; 0,62 и 0,75. Оптические плотности анализируемых растворов 0,30 и 0,50. Вычислить концентрацию Fe<sup>3+</sup> в этих растворах.

**Решение:**

1. Рассчитываем концентрации (мг/см<sup>3</sup>) Fe<sup>3+</sup> в стандартных растворах:

$$C_1 = \frac{1,00 \cdot 10}{100,0} = 0,100;$$

$$C_2 = \frac{2,00 \cdot 10}{100,0} = 0,200;$$

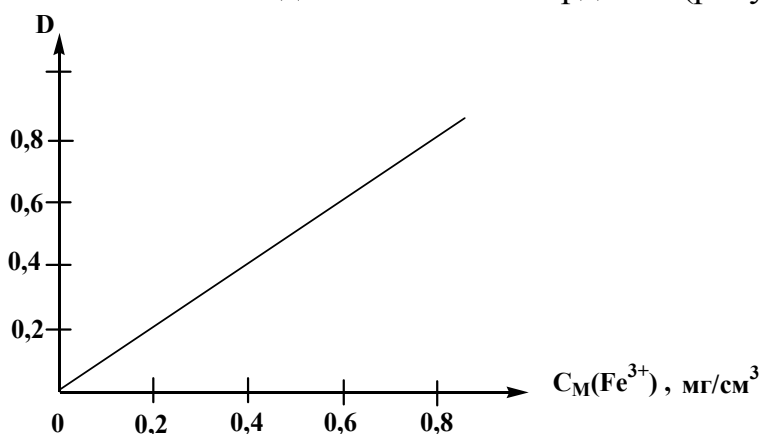
$$C_3 = \frac{3,00 \cdot 10}{100,0} = 0,300;$$

$$C_4 = \frac{4,00 \cdot 10}{100,0} = 0,400;$$

$$C_5 = \frac{5,00 \cdot 10}{100,0} = 0,500;$$

$$C_6 = \frac{6,00 \cdot 10}{100,0} = 0,600;$$

2. Выполняем построение градуировочного графика по полученным данным. График линейен и выходит из начала координат (рисунок 34).



**Рисунок 34 — Градуировочный график зависимости оптической плотности от концентрации вещества**

3. Для расчета концентрации Fe<sup>3+</sup> в анализируемых растворах применяем соотношение:

$$C_X = \frac{C_{см.} \cdot D_X}{D_{см.}},$$

где C<sub>X</sub> и C<sub>см.</sub> — концентрации определяемого вещества в анализируемом и стандартном растворах;

D<sub>X</sub> и D<sub>см.</sub> — оптические плотности растворов.

$$C_{X_1} = \frac{0,200 \cdot 0,30}{0,25} = 0,240 \text{ мг/см}^3$$

$$C_{X_2} = \frac{0,500 \cdot 0,50}{0,62} = 0,400 \text{ мг/см}^3$$

**Ответ:** 0,240 мг/см<sup>3</sup>  
0,400 мг/см<sup>3</sup>

## Приложение А

Таблица А. 1 — Основные единицы Международной системы измерений (СИ)

| Величина                                                                | Единица                      |                   |
|-------------------------------------------------------------------------|------------------------------|-------------------|
|                                                                         | наименование                 | обозначение       |
| <i>Основные величины</i>                                                |                              |                   |
| Длина                                                                   | метр                         | м                 |
| Время                                                                   | секунда                      | с                 |
| Масса                                                                   | килограмм                    | кг                |
| Сила электрического тока                                                | ампер                        | А                 |
| Термодинамическая температура                                           | кельвин                      | К                 |
| Количество вещества                                                     | моль                         | моль              |
| <i>Производные величины пространства и времени</i>                      |                              |                   |
| Площадь                                                                 | квадратный метр              | м <sup>2</sup>    |
| Объем                                                                   | кубический метр              | м <sup>3</sup>    |
| Скорость                                                                | метр в секунду               | м/с               |
| <i>Производные механические и тепловые величины</i>                     |                              |                   |
| Плотность                                                               | килограмм на кубический метр | кг/м <sup>3</sup> |
| Сила, вес                                                               | ньютон                       | Н                 |
| Давление                                                                | паскаль                      | Па                |
| Энергия, работа, количество теплоты, термодинамический потенциал        | джоуль                       | Дж                |
| Энтропия                                                                | джоуль на кельвин            | Дж/К              |
| <i>Производные электрические и магнитные величины</i>                   |                              |                   |
| Количество электричества, электрический заряд                           | кулон                        | Кл                |
| Электрическое напряжение, электрический потенциал, электродвижущая сила | Вольт                        | В                 |
| Электрическое сопротивление                                             | ом                           | Ом                |

Таблица А. 2 — Некоторые физические постоянные

|                                                              |                                                                                                      |
|--------------------------------------------------------------|------------------------------------------------------------------------------------------------------|
| Постоянная Авогадро                                          | $N_A = 6,02 \cdot 10^{23} \text{ моль}^{-1}$                                                         |
| Универсальная газовая постоянная или<br>Постоянная Больцмана | $R = 8,31 \text{ Дж}/(\text{моль} \cdot \text{К})$<br>$k = R/N_A = 1,38 \cdot 10^{-23} \text{ Дж/К}$ |
| Нормальный молярный объем газа                               | $V_0 = 22,4 \text{ л/моль}$                                                                          |
| Постоянная Планка                                            | $h = 6,63 \cdot 10^{-34} \text{ Дж} \cdot \text{с}$                                                  |
| Заряд электрона                                              | $e = 1,60 \cdot 10^{-19} \text{ Кл}$                                                                 |
| Постоянная Фарадея                                           | $F = 9,65 \cdot 10^4 \text{ Кл/моль}$                                                                |

Таблица А. 3 — Множители и приставки для образования десятичных кратных и дольных единиц их обозначения

| Множитель,<br>на который умножается<br>основная единица | Наименование | Обозначение | Множитель,<br>на который умножается<br>основная единица | Наименование | Обозначение |
|---------------------------------------------------------|--------------|-------------|---------------------------------------------------------|--------------|-------------|
| $10^{12}$                                               | тера         | Т           | 0,1                                                     | деци         | д           |
| $10^9$                                                  | гига         | Г           | $10^{-2}$                                               | санتي        | с           |
| $10^6$                                                  | мега         | М           | $10^{-3}$                                               | милли        | м           |
| $10^3$                                                  | кило         | к           | $10^{-6}$                                               | микро        | мк          |
| $10^2$                                                  | гекто        | т           | $10^{-9}$                                               | нано         | н           |
| 10                                                      | дека         | да          | $10^{-12}$                                              | пико         | п           |

Таблица А. 4 — Коэффициенты Стьюдента  $t(P, f)$  при различных значениях заданной вероятности  $P$  и числа определений ( $n$ )

| $f = n - 1$ | $P$  |       |       | $f = n - 1$ | $P$  |      |      |
|-------------|------|-------|-------|-------------|------|------|------|
|             | 0,9  | 0,95  | 0,99  |             | 0,9  | 0,95 | 0,99 |
| 1           | 6,31 | 12,71 | 63,66 | 9           | 1,83 | 2,26 | 3,25 |
| 2           | 2,92 | 4,30  | 9,92  | 10          | 1,61 | 2,23 | 3,17 |
| 3           | 2,35 | 3,18  | 5,84  | 20          | 1,72 | 2,09 | 2,84 |
| 4           | 2,13 | 2,78  | 4,60  | 30          | 1,70 | 2,04 | 2,75 |
| 5           | 2,01 | 2,57  | 4,03  | 60          | 1,67 | 2,00 | 2,66 |
| 6           | 1,94 | 2,45  | 3,71  | 120         | 1,96 | 1,98 | 2,62 |
| 7           | 1,89 | 2,36  | 3,50  | >120        | 1,64 | 1,96 | 2,58 |
| 8           | 1,86 | 2,31  | 3,35  |             |      |      |      |

Таблица А. 5 — Плотность и концентрация водных растворов (20 °С)

| ρ, г/мл                           | Концентрация |        | ρ, г/мл | Концентрация |        |
|-----------------------------------|--------------|--------|---------|--------------|--------|
|                                   | ω, %         | моль/л |         | ω, %         | моль/л |
| Натрий хлорид                     |              |        |         |              |        |
| 1,0053                            | 1            | 0,172  | 1,1009  | 14           | 2,639  |
| 1,0125                            | 2            | 0,346  | 1,1162  | 16           | 3,057  |
| 1,0268                            | 4            | 0,703  | 1,1319  | 18           | 3,489  |
| 1,0413                            | 6            | 1,069  | 1,1478  | 20           | 3,930  |
| 1,0559                            | 8            | 1,446  | 1,1640  | 22           | 4,384  |
| 1,0707                            | 10           | 1,834  | 1,1804  | 24           | 4,849  |
| 1,0857                            | 12           | 2,231  | 1,1972  | 26           | 5,329  |
| Хлороводородная (соляная) кислота |              |        |         |              |        |
| 1,0032                            | 1            | 0,275  | 1,1083  | 22           | 6,684  |
| 1,0082                            | 2            | 0,553  | 1,1187  | 24           | 7,365  |
| 1,0181                            | 4            | 1,117  | 1,1290  | 26           | 8,051  |
| 1,0279                            | 6            | 1,692  | 1,1392  | 28           | 8,750  |
| 1,0376                            | 8            | 2,277  | 1,1493  | 30           | 9,454  |
| 1,0474                            | 10           | 2,872  | 1,1593  | 32           | 10,15  |
| 1,0574                            | 12           | 3,481  | 1,1691  | 34           | 10,93  |
| 1,0675                            | 14           | 4,099  | 1,1789  | 36           | 11,64  |
| 1,0776                            | 16           | 4,729  | 1,1885  | 38           | 12,39  |
| 1,0878                            | 18           | 5,371  | 1,1980  | 40           | 13,14  |
| 1,0980                            | 20           | 6,023  |         |              |        |

## Окончание таблицы А. 5

| ρ, г/мл         | Концентрация |        | ρ, г/мл | Концентрация |        |
|-----------------|--------------|--------|---------|--------------|--------|
|                 | ω, %         | моль/л |         | ω, %         | моль/л |
| Серная кислота  |              |        |         |              |        |
| 1,005           | 1            | 0,101  | 1,040   | 6            | 0,661  |
| 1,012           | 2            | 0,219  | 1,052   | 8            | 0,865  |
| 1,025           | 4            | 0,418  | 1,067   | 10           | 1,112  |
| Натрий карбонат |              |        |         |              |        |
| 1,010           | 1            | 0,109  | 1,060   | 6            | 0,595  |
| 1,020           | 2            | 0,202  | 1,080   | 8            | 0,800  |
| 1,040           | 4            | 0,395  | 1,103   | 10           | 1,039  |
| Натрий нитрат   |              |        |         |              |        |
| 1,005           | 1            | 0,1182 | 1,039   | 6            | 0,7335 |
| 1,012           | 2            | 0,2380 | 1,053   | 8            | 0,9912 |
| 1,025           | 4            | 0,4825 | 1,067   | 10           | 1,2556 |

Таблица А. 6 — Ионное произведение воды при различных температурах

| t, °C | K (H <sub>2</sub> O)·10 <sup>14</sup> | t, °C | K (H <sub>2</sub> O)·10 <sup>14</sup> | t, °C | K (H <sub>2</sub> O)·10 <sup>14</sup> |
|-------|---------------------------------------|-------|---------------------------------------|-------|---------------------------------------|
| 0     | 0,11                                  | 30    | 1,48                                  | 60    | 9,55                                  |
| 5     | 0,17                                  | 35    | 2,09                                  | 70    | 15,80                                 |
| 10    | 0,30                                  | 37    | 2,40                                  | 80    | 25,80                                 |
| 15    | 0,46                                  | 40    | 2,95                                  | 90    | 38,80                                 |
| 20    | 0,69                                  | 50    | 5,50                                  | 100   | 55,00                                 |
| 25    | 1,00                                  |       |                                       |       |                                       |

Таблица А. 7 — Свойства некоторых распространенных индикаторов

| Индикатор            | Интервал<br>изменения<br>окраски | pK <sub>a</sub> | Окраска индикатора |                   |
|----------------------|----------------------------------|-----------------|--------------------|-------------------|
|                      |                                  |                 | кислотная<br>форма | основная<br>форма |
| Тимоловый синий      | 1,2–2,8                          | 1,7             | красная            | желтая            |
| Метиловый фиолетовый | 1–3                              | 2,0             | голубая            | красно-фиолет.    |
| Метиловый оранжевый  | 3,1–4,4                          | 4,0             | красная            | желтая            |
| Метиловый красный    | 4,2–5,2                          | 5,5             | красная            | желтая            |
| Лакмус               | 5,0–8,0                          | 7,0             | красная            | синяя             |
| p-Нитрофенол         | 5,6–7,4                          | 6,5             | бесцветная         | желтая            |
| Бромтимоловый        | 6,0–7,6                          | 7,0             | желтая             | синяя             |
| Нейтральный красный  | 6,8–8,0                          | 7,5             | красная            | желтая            |
| Тимоловый синий      | 7,9–9,8                          | 8,8             | желтая             | синяя             |
| Фенолфталеин         | 8,2–9,8                          | 9,0             | бесцветная         | малиновая         |
| Тимолфталеин         | 9,3–10,5                         | 9,9             | бесцветная         | синяя             |
| Нитрамин             | 10,3–12,8                        | 11,5            | бесцветная         | оранжево-корич.   |
| Ализарин желтый      | 10–12                            | 11,0            | желтая             | оранжевая         |
| Индиго кармин        | 12–14                            | 13,0            | голубая            | желтая            |

Таблица А. 8 — Окраска универсального индикатора в зависимости от рН

| рН  | Окраска   | рН  | Окраска       | рН  | Окраска      |
|-----|-----------|-----|---------------|-----|--------------|
| 4,0 | Красная   | 6,0 | Желтая        | 8,0 | Зеленая      |
| 5,0 | Оранжевая | 7,0 | Зелено-желтая | 9,0 | Сине-зеленая |

Таблица А. 9 — Константы диссоциации некоторых оснований, применяемых в медицине (298 К)

| Основание | $K_b$                | $pK_b$ |
|-----------|----------------------|--------|
| Анилин    | $3,8 \cdot 10^{-10}$ | 9,42   |
| Кофеин    | $4,1 \cdot 10^{-4}$  | 3,39   |
| Кокаин    | $2,6 \cdot 10^{-6}$  | 5,59   |
| Креатин   | $1,9 \cdot 10^{-11}$ | 10,7   |
| Метиламин | $4,4 \cdot 10^{-4}$  | 3,36   |
| Морфин    | $7,4 \cdot 10^{-7}$  | 6,13   |
| Мочевина  | $1,5 \cdot 10^{-14}$ | 13,82  |
| Новокаин  | $7 \cdot 10^{-6}$    | 5,16   |
| Пиридин   | $1,7 \cdot 10^{-9}$  | 8,77   |
| Хинин     | $1,1 \cdot 10^{-8}$  | 5,96   |
|           | $1,4 \cdot 10^{-10}$ | 5,87   |
| Стрихнин  | $1 \cdot 10^{-6}$    | 6,0    |
|           | $2 \cdot 10^{-12}$   | 11,7   |
| Этиламин  | $5,6 \cdot 10^{-4}$  | 3,25   |

Таблица А. 10 — Константы диссоциации неорганических оснований (25 °С)

| Основание           | $K_b$ | $pK_b$                |
|---------------------|-------|-----------------------|
| Al(OH) <sub>3</sub> | 8,86  | $1,38 \cdot 10^{-9}$  |
| NH <sub>4</sub> OH  | 4,75  | $1,8 \cdot 10^{-5}$   |
| Ba(OH) <sub>2</sub> | 0,64  | $2,3 \cdot 10^{-1}$   |
| Fe(OH) <sub>2</sub> | 3,89  | $1,3 \cdot 10^{-4}$   |
| Fe(OH) <sub>3</sub> | 11,87 | $1,35 \cdot 10^{-12}$ |
| Ca(OH) <sub>2</sub> | 1,37  | $4,3 \cdot 10^{-2}$   |
| Co(OH) <sub>2</sub> | 4,40  | $4 \cdot 10^{-5}$     |
| LiOH                | 0,17  | $6,75 \cdot 10^{-1}$  |
| Mg(OH) <sub>2</sub> | 2,60  | $2,5 \cdot 10^{-3}$   |
| Mn(OH) <sub>2</sub> | 3,30  | $5,0 \cdot 10^{-4}$   |
| Cu(OH) <sub>2</sub> | 6,47  | $3,4 \cdot 10^{-7}$   |
| NaOH                | 5,90  | -0,77                 |
| Ni(OH) <sub>2</sub> | 4,60  | $2,5 \cdot 10^{-5}$   |
| Pb(OH) <sub>2</sub> | 3,02  | $9,6 \cdot 10^{-4}$   |
| Sr(OH) <sub>2</sub> | 0,82  | $1,5 \cdot 10^{-1}$   |
| Cr(OH) <sub>3</sub> | 9,99  | $1,02 \cdot 10^{-10}$ |
| Zn(OH) <sub>2</sub> | 4,4   | $4 \cdot 10^{-5}$     |

Таблица А. 11 — Константы и степени диссоциации кислот (25 °С)

| Кислота                                                     | $pK_a$                 | $K_a$                                                                               | $\alpha$ (с = 0,1 моль/л), % |
|-------------------------------------------------------------|------------------------|-------------------------------------------------------------------------------------|------------------------------|
| HBrO                                                        | 8,60                   | $2,5 \cdot 10^{-9}$                                                                 |                              |
| HIO <sub>4</sub>                                            | 1,55<br>8,27<br>14,98  | $2,8 \cdot 10^{-2}$ (I)<br>$5,4 \cdot 10^{-9}$ (II)<br>$1,05 \cdot 10^{-15}$ (III)  |                              |
| HIO <sub>3</sub>                                            | 0,79                   | $1,6 \cdot 10^{-1}$                                                                 |                              |
| HIO                                                         | 10,64                  | $2,3 \cdot 10^{-11}$                                                                |                              |
| HClO <sub>4</sub>                                           | -10                    | $1,0 \cdot 10^{10}$                                                                 | 100                          |
| HClO <sub>3</sub>                                           | 0                      | 1                                                                                   | 91                           |
| HClO <sub>2</sub>                                           | 1,97                   | $1,1 \cdot 10^{-2}$                                                                 | 100                          |
| HClO                                                        | 7,30                   | $5,0 \cdot 10^{-8}$                                                                 | 0,08                         |
| HF                                                          | 3,17                   | $6,8 \cdot 10^{-4}$                                                                 | 8,1                          |
| HCl                                                         | -7                     | $1,0 \cdot 10^7$                                                                    | 100                          |
| HBr                                                         | -9                     | $1 \cdot 10^9$                                                                      |                              |
| HI                                                          | -11                    | $1 \cdot 10^{11}$                                                                   |                              |
| H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>                              | 1,94                   | $1,2 \cdot 10^{-2}$                                                                 | 100                          |
| HSO <sub>4</sub> <sup>-</sup>                               | 1,92                   | 0,012                                                                               | 29,2                         |
| H <sub>2</sub> SO <sub>3</sub>                              | 1,76<br>7,20           | $1,7 \cdot 10^{-2}$ (I)<br>$6,2 \cdot 10^{-8}$ (II)                                 | 29,2                         |
| H <sub>3</sub> O <sup>+</sup>                               | -1,74                  | 55                                                                                  | 100                          |
| HNO <sub>3</sub>                                            | -1,64                  | $4,36 \cdot 10$                                                                     | 99,5                         |
| HNO <sub>2</sub>                                            | 3,29                   | $5,1 \cdot 10^{-4}$                                                                 | 8,0                          |
| H <sub>3</sub> PO <sub>4</sub>                              | 2,12<br>7,21<br>12,38  | $7,6 \cdot 10^{-3}$ (I)<br>$6,2 \cdot 10^{-8}$ (II)<br>$4,2 \cdot 10^{-13}$ (III)   | 28,1                         |
| H <sub>2</sub> CO <sub>3</sub>                              | 6,35<br>10,32          | $4,5 \cdot 10^{-7}$ (I)<br>$4,8 \cdot 10^{-11}$ (II)                                | 0,17                         |
| H <sub>2</sub> S                                            | 6,99<br>12,89          | $1,0 \cdot 10^{-7}$ (I)<br>$1,3 \cdot 10^{-13}$ (II)                                | 0,11                         |
| H <sub>2</sub> MnO <sub>4</sub>                             | ~ 1<br>10,15           | $\sim 10^{-1}$ (I)<br>$7,1 \cdot 10^{-11}$ (II)                                     |                              |
| HMnO <sub>4</sub>                                           | -2,3                   | $2,0 \cdot 10^2$                                                                    |                              |
| H <sub>2</sub> CrO <sub>4</sub>                             | -1<br>5,50             | $1 \cdot 10$ (I)<br>$3,16 \cdot 10^{-7}$ (II)                                       |                              |
| H <sub>3</sub> BO <sub>3</sub>                              | 9,24<br>12,74<br>13,80 | $5,8 \cdot 10^{-10}$ (I)<br>$1,8 \cdot 10^{-13}$ (II)<br>$1,6 \cdot 10^{-14}$ (III) | $8,6 \cdot 10^{-3}$          |
| HSCN                                                        | 0,85                   | $1,4 \cdot 10^{-1}$                                                                 |                              |
| HCN                                                         | 9,21                   | $6,2 \cdot 10^{-10}$                                                                | 0,01                         |
| Fe(H <sub>2</sub> O) <sub>6</sub> <sup>3+</sup>             | 2,22                   | $6,0 \cdot 10^{-3}$                                                                 | 21,4                         |
| Al(H <sub>2</sub> O) <sub>6</sub> <sup>3+</sup>             | 4,85                   | $1,4 \cdot 10^{-5}$                                                                 | 1,2                          |
| H <sub>4</sub> SiO <sub>4</sub>                             | 9,9<br>11,8<br>13,7    | $1,3 \cdot 10^{-11}$ (I)<br>$1,6 \cdot 10^{-12}$ (II)<br>$2,0 \cdot 10^{-14}$       | $5,6 \cdot 10^{-3}$          |
| H <sub>2</sub> SiO <sub>3</sub>                             | 9,66<br>11,80          | $2,2 \cdot 10^{-10}$ (I)<br>$1,6 \cdot 10^{-12}$ (II)                               |                              |
| Zn(H <sub>2</sub> O) <sub>4</sub> <sup>2+</sup>             | 9,61                   | $2,5 \cdot 10^{-10}$                                                                | $5,0 \cdot 10^{-3}$          |
| HC <sub>2</sub> O <sub>4</sub> <sup>-</sup>                 | 4,19                   | $6,4 \cdot 10^{-5}$                                                                 | 2,5                          |
| HCOOH                                                       | 3,75                   | $1,8 \cdot 10^{-4}$                                                                 | 4,6                          |
| H <sub>2</sub> C <sub>4</sub> H <sub>4</sub> O <sub>4</sub> | 3,04<br>4,37           | $9,1 \cdot 10^{-4}$ (I)<br>$4,3 \cdot 10^{-5}$ (II)                                 |                              |
| CCl <sub>3</sub> COOH                                       | 0,70                   | $2,0 \cdot 10^{-1}$                                                                 |                              |
| NH <sub>4</sub> <sup>+</sup>                                | 9,25                   | $5,6 \cdot 10^{-10}$                                                                | $7,6 \cdot 10^{-3}$          |
| H <sub>2</sub> O <sub>2</sub>                               | 11,70                  | $2,0 \cdot 10^{-12}$                                                                |                              |



Таблица А. 12 — Константы растворимости  $K_s$  некоторых малорастворимых солей и гидроксидов в водных растворах

| Вещество                            | $K_s$                 | Вещество                             | $K_s$                |
|-------------------------------------|-----------------------|--------------------------------------|----------------------|
| $\text{Ag}_3\text{AsO}_3$           | $1,0 \cdot 10^{-17}$  | $\text{CaHPO}_3$                     | $2,7 \cdot 10^{-7}$  |
| $\text{AgSCN}$                      | $1,1 \cdot 10^{-12}$  | $\text{Ca}(\text{H}_2\text{PO}_4)_2$ | $1,0 \cdot 10^{-3}$  |
| $\text{AgCl}$                       | $1,78 \cdot 10^{-10}$ | $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$         | $2,0 \cdot 10^{-29}$ |
| $\text{Ag}_2\text{CrO}_4$           | $1,1 \cdot 10^{-12}$  | $\text{CaCrO}_4$                     | $7,1 \cdot 10^{-4}$  |
| $\text{Ag}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$  | $1,0 \cdot 10^{-10}$  | $\text{CdS}$                         | $1,0 \cdot 10^{-29}$ |
| $\text{AgI}$                        | $8,3 \cdot 10^{-17}$  | $\text{Cd}(\text{CN})_2$             | $1,0 \cdot 10^{-8}$  |
| $\text{AgIO}_3$                     | $3,0 \cdot 10^{-8}$   | $\text{CdCO}_3$                      | $5,2 \cdot 10^{-12}$ |
| $\text{AgNO}_2$                     | $1,6 \cdot 10^{-4}$   | $\text{CdC}_2\text{O}_4$             | $1,5 \cdot 10^{-8}$  |
| $\text{Ag}_3\text{PO}_4$            | $1,3 \cdot 10^{-20}$  | $\text{Cd}(\text{OH})_2$             | $2,2 \cdot 10^{-14}$ |
| $\text{Ag}_2\text{S}$               | $6,3 \cdot 10^{-50}$  | $\text{Co}(\text{OH})_2$             | $2,0 \cdot 10^{-15}$ |
| $\text{Ag}_2\text{SO}_4$            | $1,6 \cdot 10^{-5}$   | $\text{CoCO}_3$                      | $1,4 \cdot 10^{-13}$ |
| $\text{Ag}_2\text{SO}_3$            | $1,5 \cdot 10^{-14}$  | $\text{CoC}_2\text{O}_4$             | $6,3 \cdot 10^{-8}$  |
| $\text{AgBr}$                       | $5,3 \cdot 10^{-13}$  | $\text{Cr}(\text{OH})_3$             | $6,3 \cdot 10^{-31}$ |
| $\text{AgCN}$                       | $1,4 \cdot 10^{-16}$  | $\text{CrPO}_4$                      | $2,4 \cdot 10^{-23}$ |
| $\text{Ag}_2\text{CO}_3$            | $8,2 \cdot 10^{-12}$  | $\text{CuSO}_3$                      | $2,5 \cdot 10^{-10}$ |
| $\text{Ag}_2\text{C}_2\text{O}_4$   | $3,5 \cdot 10^{-11}$  | $\text{CuS}$                         | $6,3 \cdot 10^{-36}$ |
| $\text{Al}(\text{OH})_3$            | $1,0 \cdot 10^{-32}$  | $\text{Cu}(\text{OH})_2$             | $2,2 \cdot 10^{-20}$ |
| $\text{AlPO}_4$                     | $5,7 \cdot 10^{-19}$  | $\text{CuSCN}$                       | $4,8 \cdot 10^{-15}$ |
| $\text{BaCO}_3$                     | $5,1 \cdot 10^{-9}$   | $\text{Fe}(\text{OH})_2$             | $1,0 \cdot 10^{-15}$ |
| $\text{BaC}_2\text{O}_4$            | $1,1 \cdot 10^{-7}$   | $\text{Fe}(\text{OH})_3$             | $3,2 \cdot 10^{-38}$ |
| $\text{BaCrO}_4$                    | $1,2 \cdot 10^{-10}$  | $\text{FeCO}_3$                      | $3,5 \cdot 10^{-11}$ |
| $\text{BaMnO}_4$                    | $2,5 \cdot 10^{-10}$  | $\text{FePO}_4$                      | $1,3 \cdot 10^{-22}$ |
| $\text{Ba}(\text{NO}_3)_2$          | $4,5 \cdot 10^{-3}$   | $\text{FeS}$                         | $5,0 \cdot 10^{-18}$ |
| $\text{BaS}_2\text{O}_3$            | $1,6 \cdot 10^{-5}$   | $\text{Hg}_2\text{Cl}_2$             | $1,3 \cdot 10^{-18}$ |
| $\text{BaF}_2$                      | $1,1 \cdot 10^{-6}$   | $\text{HgS}$                         | $4,0 \cdot 10^{-53}$ |
| $\text{Ba}_3(\text{PO}_4)_2$        | $6,0 \cdot 10^{-39}$  | $\text{Hg}_2\text{SO}_4$             | $6,8 \cdot 10^{-7}$  |
| $\text{BaSO}_3$                     | $8,0 \cdot 10^{-7}$   | $\text{Li}_2\text{CO}_3$             | $3,98 \cdot 10^{-3}$ |
| $\text{BaSO}_4$                     | $1,1 \cdot 10^{-10}$  | $\text{LiF}$                         | $3,8 \cdot 10^{-3}$  |
| $\text{Ba}(\text{OH})_2$            | $5,0 \cdot 10^{-3}$   | $\text{LiOH}$                        | $4 \cdot 10^{-2}$    |
| $\text{BiI}_3$                      | $8,1 \cdot 10^{-19}$  | $\text{Li}_3\text{PO}_4$             | $3,2 \cdot 10^{-9}$  |
| $\text{Bi}(\text{OH})_3$            | $3,2 \cdot 10^{-32}$  | $\text{MgCO}_3$                      | $4,0 \cdot 10^{-5}$  |
| $\text{BiPO}_4$                     | $1,3 \cdot 10^{-23}$  | $\text{MgC}_2\text{O}_4$             | $8,6 \cdot 10^{-5}$  |
| $\text{Ca}(\text{OH})_2$            | $5,5 \cdot 10^{-6}$   | $\text{Mg}(\text{OH})_2$             | $1,8 \cdot 10^{-11}$ |
| $\text{CaCO}_3$                     | $4,8 \cdot 10^{-10}$  | $\text{Mg}_3(\text{PO}_4)_2$         | $1,0 \cdot 10^{-13}$ |
| $\text{CaC}_2\text{O}_4$            | $2,3 \cdot 10^{-9}$   | $\text{MnCO}_3$                      | $1,8 \cdot 10^{-11}$ |
| $\text{CaSO}_4$                     | $9,1 \cdot 10^{-6}$   | $\text{MnC}_2\text{O}_4$             | $5 \cdot 10^{-6}$    |
| $\text{CaF}_2$                      | $4,0 \cdot 10^{-11}$  | $\text{Mn}(\text{OH})_2$             | $4,5 \cdot 10^{-13}$ |
| $\text{MnS}$                        | $2,5 \cdot 10^{-10}$  | $\text{PbS}_2\text{O}_3$             | $4,0 \cdot 10^{-7}$  |
| $\text{Na}[\text{Sb}(\text{OH})_6]$ | $4,0 \cdot 10^{-8}$   | $\text{Sn}(\text{OH})_2$             | $6,3 \cdot 10^{-27}$ |
| $\text{Ni}(\text{OH})_2$            | $2,1 \cdot 10^{-15}$  | $\text{SrSO}_4$                      | $3,2 \cdot 10^{-7}$  |
| $\text{Ni}(\text{CN})_2$            | $3 \cdot 10^{-23}$    | $\text{Sr}(\text{OH})_2$             | $3,2 \cdot 10^{-4}$  |
| $\text{NiCO}_3$                     | $1,3 \cdot 10^{-7}$   | $\text{SrCO}_3$                      | $1,1 \cdot 10^{-10}$ |
| $\text{NiC}_2\text{O}_4$            | $4 \cdot 10^{-10}$    | $\text{SrCrO}_4$                     | $3,5 \cdot 10^{-5}$  |
| $\text{PbBr}_2$                     | $9,1 \cdot 10^{-6}$   | $\text{SrC}_2\text{O}_4$             | $5,5 \cdot 10^{-8}$  |
| $\text{PbCO}_3$                     | $1,0 \cdot 10^{-13}$  | $\text{Sr}_3(\text{PO}_4)_2$         | $1,0 \cdot 10^{-31}$ |
| $\text{PbCl}_2$                     | $1,0 \cdot 10^{-5}$   | $\text{Zn}_3(\text{PO}_4)_2$         | $10^{-132}$          |
| $\text{PbCrO}_4$                    | $1,8 \cdot 10^{-14}$  | $\text{ZnCO}_3$                      | $1,4 \cdot 10^{-11}$ |
| $\text{PbI}_2$                      | $1,1 \cdot 10^{-9}$   | $\text{ZnC}_2\text{O}_4$             | $1,5 \cdot 10^{-9}$  |
| $\text{Pb}(\text{OH})_2$            | $1,1 \cdot 10^{-20}$  | $\text{Zn}(\text{OH})_2$             | $7,1 \cdot 10^{-18}$ |
| $\text{PbC}_2\text{O}_4$            | $4,8 \cdot 10^{-10}$  | $\text{ZnS}$                         | $1,6 \cdot 10^{-24}$ |
| $\text{PbS}$                        | $2,5 \cdot 10^{-27}$  | $\text{Zn}(\text{CN})_2$             | $2,6 \cdot 10^{-13}$ |
| $\text{PbSO}_4$                     | $1,6 \cdot 10^{-8}$   |                                      |                      |

Константа гидролиза соли по аниону ( $K_{\Gamma}$ ) совпадает с константой основности аниона ( $K_b$ )  $K_b = K(H_2O)/K_a$ , где  $K_a$  — константа кислотности кислоты, сопряженной данному аниону (основанию)

Таблица А. 13 — Константы и степени гидролиза солей по аниону

| Анион (основание) | $K_{\Gamma}$ ( $K_b$ ) | Степень гидролиза<br>в 0,1 моль/л растворе, % | pH<br>0,1 моль/л раствора |
|-------------------|------------------------|-----------------------------------------------|---------------------------|
| $ClO_3^-$         | $1 \cdot 10^{-14}$     | $3,2 \cdot 10^{-5}$                           | 7                         |
| $HSO_3^{*-}$      | $8,3 \cdot 10^{-13}$   | $2,9 \cdot 10^{-4}$                           | 4,6                       |
| $SO_4^{2-}$       | $8,3 \cdot 10^{-13}$   | $2,9 \cdot 10^{-4}$                           | 7,4                       |
| $H_2PO_4^-$       | $9,1 \cdot 10^{-13}$   | $3,0 \cdot 10^{-4}$                           | 4,6                       |
| $F^-$             | $1,4 \cdot 10^{-11}$   | $1,2 \cdot 10^{-3}$                           | 8,1                       |
| $NO_2^-$          | $1,4 \cdot 10^{-11}$   | $1,2 \cdot 10^{-3}$                           | 8,1                       |
| $HCOO^-$          | $4,5 \cdot 10^{-11}$   | $2,1 \cdot 10^{-3}$                           | 8,3                       |
| $CH_3COO^-$       | $5,6 \cdot 10^{-10}$   | $7,5 \cdot 10^{-3}$                           | 8,9                       |
| $HCO_3^{*-}$      | $3,3 \cdot 10^{-8}$    | 0,06                                          | 8,5                       |
| $HS^{*-}$         | $8,3 \cdot 10^{-8}$    | 0,1                                           | 10,0                      |
| $HPO_4^{2-}$      | $1,3 \cdot 10^{-7}$    | 0,12                                          | 9,7                       |
| $SO_3^{2-}$       | $1,6 \cdot 10^{-7}$    | 0,13                                          | 10,1                      |
| $ClO^-$           | $1,8 \cdot 10^{-7}$    | 0,14                                          | 10,1                      |
| $CN^-$            | $1,0 \cdot 10^{-5}$    | 1,0                                           | 11,0                      |
| $CO_3^{2-}$       | $2,5 \cdot 10^{-4}$    | 5,0                                           | 11,7                      |
| $PO_4^{3-}$       | $1,7 \cdot 10^{-2}$    | 33                                            | 12,5                      |
| $S^{2-}$          | $1,0 \cdot 10^{-1}$    | 60                                            | 12,8                      |

\* Для амфотерных анионов pH вычислено с учетом, как гидролиза, так и кислотной ионизации.

Таблица А. 14 — Потенциалы некоторых электродов сравнения при 25 °C

| Каломельный Hg   Hg <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub>   KCl |              | Сереброхлоридный Ag   AgCl   KCl |              |
|--------------------------------------------------------|--------------|----------------------------------|--------------|
| С (KCl), моль/л                                        | $\phi^0$ , В | С (KCl), моль/л                  | $\phi^0$ , В |
| Насыщенный                                             | 0,242        | Насыщенный                       | 0,201        |
| 1,0                                                    | 0,281        | 1,0                              | 0,222        |
| 0,1                                                    | 0,334        | 0,1                              | 0,290        |

Таблица А. 15 — Стандартные электродные потенциалы пар катион/металл в водных растворах при (25 °C)

| Электродная реакция              | $\phi^0$ , В | Электродная реакция              | $\phi^0$ , В |
|----------------------------------|--------------|----------------------------------|--------------|
| $Li^+ + e^- \rightarrow Li$      | -3,045       | $Mo^{3+} + 3 e^- \rightarrow Mo$ | -0,200       |
| $K^+ + e^- \rightarrow K$        | -2,924       | $Sn^{2+} + 2 e^- \rightarrow Sn$ | -0,136       |
| $Ba^{2+} + 2 e^- \rightarrow Ba$ | -2,905       | $Pb^{2+} + 2 e^- \rightarrow Pb$ | -0,126       |
| $Sr^{2+} + 2 e^- \rightarrow Sr$ | -2,888       | $Fe^{3+} + 3 e^- \rightarrow Fe$ | -0,037       |
| $Ca^{2+} + 2 e^- \rightarrow Ca$ | -2,866       | $Ti^{2+} + 2 e^- \rightarrow Ti$ | -1,630       |
| $Na^+ + e^- \rightarrow Na$      | -2,714       | $Cd^{2+} + 2 e^- \rightarrow Cd$ | -0,403       |
| $Mg^{2+} + 2 e^- \rightarrow Mg$ | -2,363       | $2H^+ + 2 e^- \rightarrow H_2$   | 0,000        |
| $Al^{3+} + 3 e^- \rightarrow Al$ | -1,663       | $Bi^{3+} + 3 e^- \rightarrow Bi$ | +0,215       |
| $Mn^{2+} + 2 e^- \rightarrow Mn$ | -1,179       | $Cu^{2+} + 2 e^- \rightarrow Cu$ | +0,337       |

## Окончание таблицы А. 15

| Электродная реакция                                | $\varphi^0$ , В | Электродная реакция                                | $\varphi^0$ , В |
|----------------------------------------------------|-----------------|----------------------------------------------------|-----------------|
| $\text{Zn}^{2+} + 2 \bar{e} \rightarrow \text{Zn}$ | -0,762          | $\text{Ag}^+ + \bar{e} \rightarrow \text{Ag}$      | +0,799          |
| $\text{Cr}^{3+} + 3 \bar{e} \rightarrow \text{Cr}$ | -0,744          | $\text{Hg}^{2+} + 2 \bar{e} \rightarrow \text{Hg}$ | +0,850          |
| $\text{Fe}^{2+} + 2 \bar{e} \rightarrow \text{Fe}$ | -0,440          | $\text{Pd}^{2+} + 2 \bar{e} \rightarrow \text{Pd}$ | +0,987          |
| $\text{Co}^{2+} + 2 \bar{e} \rightarrow \text{Co}$ | -0,277          | $\text{Pt}^{2+} + 2 \bar{e} \rightarrow \text{Pt}$ | +1,188          |
| $\text{Ni}^{2+} + 2 \bar{e} \rightarrow \text{Ni}$ | -0,250          | $\text{Au}^{3+} + 3 \bar{e} \rightarrow \text{Au}$ | +1,498          |

Таблица А. 16. — Стандартные окислительно-восстановительные потенциалы при 25 °С

| Электродная реакция                                                                                         | $\varphi^0$ , В |
|-------------------------------------------------------------------------------------------------------------|-----------------|
| $[\text{Ag}(\text{NH}_3)_2]^+ + \bar{e} \rightarrow \text{Ag} + 2\text{NH}_3$                               | +0,37           |
| $\text{AgI} + \bar{e} \rightarrow \text{Ag} + \text{I}^-$                                                   | -0,15           |
| $\text{AgBr} + \bar{e} \rightarrow \text{Ag} + \text{Br}^-$                                                 | +0,07           |
| $\text{AgCl} + \bar{e} \rightarrow \text{Ag} + \text{Cl}^-$                                                 | +0,22           |
| $\text{AlO}_2^- + 2\text{H}_2\text{O} + 3\bar{e} \rightarrow \text{Al} + 4\text{OH}^-$                      | -2,35           |
| $\text{H}_3\text{AsO}_4 + 2\text{H}^+ + 2\bar{e} \rightarrow \text{HAsO}_2 + 2\text{H}_2\text{O}$           | +0,56           |
| $[\text{Au}(\text{CN})_2]^- + \bar{e} \rightarrow \text{Au} + 2\text{CN}^-$                                 | -0,61           |
| $\text{BiO}_3^- + 6\text{H}^+ + 2\bar{e} \rightarrow \text{Bi}^{3+} + 3\text{H}_2\text{O}$                  | +1,80           |
| $\text{Br}_2 + 2\bar{e} \rightarrow 2 \text{Br}^-$                                                          | +1,06           |
| $\text{BrO}^- + \text{H}_2\text{O} + 2\bar{e} \rightarrow \text{Br}^- + 2\text{OH}^-$                       | +0,76           |
| $2\text{BrO}_3^- + 6\text{H}_2\text{O} + 10\bar{e} \rightarrow \text{Br}_2 + 12\text{OH}^-$                 | +0,50           |
| $\text{BrO}_3^- + 3\text{H}_2\text{O} + 6\bar{e} \rightarrow \text{Br}^- + 6\text{OH}^-$                    | +0,61           |
| $\text{BrO}_3^- + 6\text{H}^+ + 6\bar{e} \rightarrow \text{Br}^- + 3\text{H}_2\text{O}$                     | +1,45           |
| $\text{Cl}_2 + 2\bar{e} \rightarrow 2\text{Cl}^-$                                                           | +1,36           |
| $\text{ClO}^- + \text{H}_2\text{O} + 2\bar{e} \rightarrow \text{Cl}^- + 2\text{OH}^-$                       | +0,88           |
| $\text{ClO}_3^- + 3\text{H}_2\text{O} + 6\bar{e} \rightarrow \text{Cl}^- + 6\text{OH}^-$                    | +0,63           |
| $\text{ClO}_3^- + 6\text{H}^+ + 6\bar{e} \rightarrow \text{Cl}^- + 3\text{H}_2\text{O}$                     | +1,45           |
| $\text{Co}^{3+} + \bar{e} \rightarrow \text{Co}^{2+}$                                                       | +1,84           |
| $[\text{Co}(\text{NH}_3)_6]^{3+} + \bar{e} \rightarrow [\text{Co}(\text{NH}_3)_6]^{2+}$                     | -0,43           |
| $\text{CrO}_2^- + 2\text{H}_2\text{O} + 3\bar{e} \rightarrow \text{Cr} + 4\text{OH}^-$                      | -1,2            |
| $\text{CrO}_4^{2-} + 4\text{H}_2\text{O} + 3\bar{e} \rightarrow \text{Cr}(\text{OH})_3 + 5\text{OH}^-$      | -0,13           |
| $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-} + 14\text{H}^+ + 6\bar{e} \rightarrow 2\text{Cr}^{3+} + 7\text{H}_2\text{O}$    | +1,33           |
| $\text{Cu}^{2+} + \bar{e} \rightarrow \text{Cu}^+$                                                          | +0,15           |
| $\text{PbO}_2 + 4\text{H}^+ + 2 \bar{e} \rightarrow \text{Pb}^{2+} + 2\text{H}_2\text{O}$                   | +1,46           |
| $\text{PbO}_2 + \text{SO}_4^{2-} + 4\text{H}^+ + 2 \bar{e} \rightarrow \text{PbSO}_4 + 2\text{H}_2\text{O}$ | +1,68           |
| $\text{S} + 2\bar{e} \rightarrow \text{S}^{2-}$                                                             | -0,48           |
| $\text{SO}_4^{2-} + 4\text{H}^+ + 2 \bar{e} \rightarrow \text{SO}_2 + 2\text{H}_2\text{O}$                  | +0,17           |
| $\text{S} + 2\text{H}^+ + 2 \bar{e} \rightarrow \text{H}_2\text{S}$                                         | +0,17           |
| $\text{SO}_4^{2-} + 10\text{H}^+ + 8\bar{e} \rightarrow \text{H}_2\text{S} + 4\text{H}_2\text{O}$           | +0,31           |
| $\text{SO}_4^{2-} + 8\text{H}^+ + 8\bar{e} \rightarrow \text{S}^{2-} + 4\text{H}_2\text{O}$                 | +0,15           |
| $\text{SO}_4^{2-} + 8\text{H}^+ + 6\bar{e} \rightarrow \text{S} + 4\text{H}_2\text{O}$                      | +0,36           |
| $\text{SO}_4^{2-} + 4\text{H}^+ + 2\bar{e} \rightarrow \text{H}_2\text{SO}_3 + \text{H}_2\text{O}$          | +0,17           |
| $\text{SO}_4^{2-} + \text{H}_2\text{O} + 2\bar{e} \rightarrow \text{SO}_3^{2-} + 2\text{OH}^-$              | -0,93           |
| $\text{SO}_4^{2-} + 4\text{H}_2\text{O} + 2\bar{e} \rightarrow \text{S} + 8\text{OH}^-$                     | -0,75           |
| $\text{Cu}^{2+} + \text{Cl}^- + \bar{e} \rightarrow \text{CuCl}$                                            | +0,54           |

## Окончание таблица А. 16

| Электродная реакция                                                                                     | $\varphi^\circ$ , В |
|---------------------------------------------------------------------------------------------------------|---------------------|
| $\text{Cu}^{2+} + \text{I}^- + \bar{e} \rightarrow \text{CuI}$                                          | +0,86               |
| $[\text{Cu}(\text{NH}_3)_4]^{2+} + 2\bar{e} \rightarrow \text{Cu} + 4 \text{NH}_3$                      | -0,07               |
| $\text{Fe}^{3+} + \bar{e} \rightarrow \text{Fe}^{2+}$                                                   | +0,77               |
| $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{3-} + \bar{e} \rightarrow [\text{Fe}(\text{CN})_6]^{4-}$                     | +0,36               |
| $\text{Fe}(\text{OH})_3 + \bar{e} \rightarrow \text{Fe}(\text{OH})_2 + \text{OH}^-$                     | -0,56               |
| $\text{Fe}(\text{OH})_2 + 2\bar{e} \rightarrow \text{Fe} + 2\text{OH}^-$                                | -0,88               |
| $\text{H}_2\text{O}_2 + 2\text{H}^+ + 2\bar{e} \rightarrow 2\text{H}_2\text{O}$                         | +1,77               |
| $\text{H}_2\text{O}_2 + 2\bar{e} \rightarrow 2\text{OH}^-$                                              | +0,88               |
| $\text{O}_2 + 2\text{H}^+ + 2\bar{e} \rightarrow \text{H}_2\text{O}_2$                                  | +0,68               |
| $\text{O}_2 + 4\text{H}^+ + 4\bar{e} \rightarrow 2\text{H}_2\text{O}$                                   | +1,23               |
| $\text{O}_3 + 2\text{H}^+ + 2\bar{e} \rightarrow \text{O}_2 + \text{H}_2\text{O}$                       | +2,07               |
| $2\text{Hg}^{2+} + 2\bar{e} \rightarrow \text{Hg}_2^{2+}$                                               | +0,92               |
| $2\text{HgCl}_2 + 2\bar{e} \rightarrow \text{Hg}_2\text{Cl}_2 + 2\text{Cl}^-$                           | +0,62               |
| $\text{I}_2 + 2\bar{e} \rightarrow 2\text{I}^-$                                                         | +0,54               |
| $\text{IO}_3^- + 3\text{H}_2\text{O} + 6\bar{e} \rightarrow \text{I}^- + 6\text{OH}^-$                  | +0,26               |
| $\text{IO}_3^- + 6\text{H}^+ + 6\bar{e} \rightarrow \text{I}^- + 3\text{H}_2\text{O}$                   | +1,08               |
| $2 \text{IO}_3^- + 2\text{H}_2\text{O} + 10\bar{e} \rightarrow \text{I}_2 + 12\text{OH}^-$              | +0,21               |
| $\text{MnO}_4^- + \bar{e} \rightarrow \text{MnO}_4^{2-}$                                                | +0,56               |
| $\text{MnO}_4^- + 2\text{H}_2\text{O} + 3\bar{e} \rightarrow \text{MnO}_2 + 4\text{OH}^-$               | +0,60               |
| $\text{MnO}_4^- + 8\text{H}^+ + 5\bar{e} \rightarrow \text{Mn}^{2+} + 4\text{H}_2\text{O}$              | +1,51               |
| $\text{MnO}_2 + 4\text{H}^+ + 2\bar{e} \rightarrow \text{Mn}^{2+} + 2\text{H}_2\text{O}$                | +1,23               |
| $\text{NO}_3^- + 4\text{H}^+ + 3\bar{e} \rightarrow \text{NO} + \text{H}_2\text{O}$                     | +0,96               |
| $\text{NO}_3^- + 3\text{H}^+ + 2\bar{e} \rightarrow \text{HNO}_2 + \text{H}_2\text{O}$                  | +0,94               |
| $\text{NO}_3^- + 2\text{H}^+ + \bar{e} \rightarrow \text{NO}_2 + \text{H}_2\text{O}$                    | +0,78               |
| $\text{NO}_3^- + \text{H}_2\text{O} + 2\bar{e} \rightarrow \text{NO}_2^- + 2\text{OH}^-$                | +0,01               |
| $\text{NO}_3^- + 2\text{H}_2\text{O} + 3\bar{e} \rightarrow \text{NO} + 4\text{OH}^-$                   | -0,14               |
| $\text{NO}_3^- + 7\text{H}_2\text{O} + 8\bar{e} \rightarrow \text{NH}_4\text{OH} + 9\text{OH}^-$        | -0,12               |
| $2\text{NO}_3^- + 10\text{H}^+ + 8\bar{e} \rightarrow \text{N}_2\text{O} + 5\text{H}_2\text{O}$         | +1,12               |
| $\text{NO}_2^- + 6\text{H}_2\text{O} + 6\bar{e} \rightarrow \text{NH}_4\text{OH} + 7\text{OH}^-$        | -0,15               |
| $2\text{NO}_2^- + 4\text{H}_2\text{O} + 6\bar{e} \rightarrow \text{N}_2 + 8\text{OH}^-$                 | +0,41               |
| $\text{HNO}_2 + \text{H}^+ + \bar{e} \rightarrow \text{NO} + \text{H}_2\text{O}$                        | +0,99               |
| $[\text{Ni}(\text{NH}_3)_6]^{2+} + 2\bar{e} \rightarrow \text{Ni} + 6 \text{NH}_3$                      | +0,11               |
| $\text{SeO}_4^{2-} + 4\text{H}^+ + 2\bar{e} \rightarrow \text{H}_2\text{SeO}_3 + \text{H}_2\text{O}$    | +1,15               |
| $\text{Sn}^{4+} + 2\bar{e} \rightarrow \text{Sn}^{2+}$                                                  | +0,15               |
| $\text{C}_6\text{H}_4\text{O}_2 + 2\text{H}^+ + 2\bar{e} \rightarrow \text{C}_6\text{H}_4(\text{OH})_2$ | +0,70               |
| $2\text{CO}_2 + 2\text{H}^+ + 2\bar{e} \rightarrow \text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4$                      | -0,49               |
| $\text{P} + 3\text{H}_2\text{O} + 3\bar{e} \rightarrow \text{PH}_3 + 3\text{OH}^-$                      | -0,89               |
| $\text{P} + 3\text{H}^+ + 3\bar{e} \rightarrow \text{PH}_3$                                             | +0,06               |
| $\text{H}_3\text{PO}_4 + 5\text{H}^+ + 5\bar{e} \rightarrow \text{P} + 4\text{H}_2\text{O}$             | -0,41               |
| $\text{F}_2 + 2\bar{e} \rightarrow 2\text{F}^-$                                                         | +2,87               |
| $\text{ZnO}_2^{2-} + 2\text{H}_2\text{O} + 2\bar{e} \rightarrow \text{Zn} + 4\text{OH}^-$               | -1,22               |
| $[\text{Zn}(\text{NH}_3)_4]^{2+} + 2\bar{e} \rightarrow \text{Zn} + 4 \text{NH}_3$                      | -1,04               |

Таблица А. 17 — Способы выражения концентраций растворов

$m(p-p)$  — масса раствора, г;  
 $m(X)$  — масса растворенного вещества, г;  
 $m(p-ль)$  — масса растворителя, г;  
 $V$  — объем раствора, л, мл;  
 $\rho$  — плотность раствора, г/мл;  
 $n(X)$  — количество вещества, моль;  
 $f_{\text{э}}(X)$  — фактор эквивалентности;  
 $n_{\text{э}}(X)$  — количество вещества эквивалента, моль;  
 $M(X)$  — молярная масса вещества, г/моль;  
 $M_{\text{э}}(X)$  — молярная масса эквивалента, г/моль.

| Название                                         | Размерность | Формулы для расчета                                                                         |
|--------------------------------------------------|-------------|---------------------------------------------------------------------------------------------|
| Молярная концентрация<br>$C_M(X)$                | моль/л      | $C_M(X) = \frac{n(X)}{V(p-pa)} = \frac{m(X)}{M(X)V(p-pa)}$                                  |
| Молярная концентрация эквивалента<br>$C_n(X)$    | моль/л      | $C_n(X) = \frac{n_{\text{э}}(X)}{V(p-pa)} = \frac{m(X)}{M_{\text{э}}(X)V(p-pa)}$            |
| Моляльная концентрация (моляльность)<br>$C_m(X)$ | моль/кг     | $C_m(X) = \frac{n(X)}{m(p-ля)} = \frac{m(X)}{M(X)m(p-ля)}$                                  |
| Массовая доля компонента $\omega$                | %           | $\omega = \frac{m(X) \cdot 100\%}{m(\text{смеси})}$ или $\frac{m(X) \cdot 100\%}{m(p-pa)}$  |
| Молярная доля компонента $\chi$                  | %           | $\chi = \frac{n(X) \cdot 100\%}{n(\text{смеси})}$ или $\frac{n(X) \cdot 100\%}{n(p-pa)}$    |
| Объемная доля компонента $\varphi$               | %           | $\varphi = \frac{V(X) \cdot 100\%}{V(\text{смеси})}$ или $\frac{V(X) \cdot 100\%}{V(p-pa)}$ |
| Титр Т                                           | г/мл        | $T = \frac{m(X)}{V(p-pa)}$                                                                  |

Таблица А. 18 — Константы нестойкости некоторых комплексных ионов в водных растворах (25°C)

| Комплексный ион                            | $K_n$                 | Комплексный ион                   | $K_n$                 |
|--------------------------------------------|-----------------------|-----------------------------------|-----------------------|
| $[\text{Ag}(\text{CN})_2]^-$               | $1,41 \cdot 10^{-20}$ | $[\text{CdI}_4]^{2-}$             | $7,9 \cdot 10^{-7}$   |
| $[\text{Ag}(\text{NH}_3)_2]^+$             | $5,75 \cdot 10^{-8}$  | $[\text{Cd}(\text{CN})_4]^{2-}$   | $7,76 \cdot 10^{-18}$ |
| $[\text{Ag}(\text{NO}_2)_2]^-$             | $1,48 \cdot 10^{-3}$  | $[\text{Cu}(\text{NH}_3)_4]^{2+}$ | $9,33 \cdot 10^{-13}$ |
| $[\text{Ag}(\text{NCS})_2]^-$              | $5,37 \cdot 10^{-9}$  | $[\text{Cu}(\text{NCS})_4]^{2-}$  | $3,02 \cdot 10^{-7}$  |
| $[\text{Ag}(\text{S}_2\text{O}_3)_2]^{3-}$ | $3,47 \cdot 10^{-14}$ | $[\text{Co}(\text{NH}_3)_4]^{2+}$ | $4,07 \cdot 10^{-5}$  |
| $[\text{Au}(\text{CN})_2]^-$               | $5,0 \cdot 10^{-39}$  | $[\text{Co}(\text{NH}_3)_6]^{2+}$ | $8,51 \cdot 10^{-6}$  |
| $[\text{Bi}(\text{NCS})_6]^{3-}$           | $5,89 \cdot 10^{-5}$  | $[\text{Co}(\text{CN})_6]^{4-}$   | $8,13 \cdot 10^{-20}$ |

## Окончание таблицы А. 18

| Комплексный ион                            | $K_H$                | Комплексный ион                            | $K_H$                 |
|--------------------------------------------|----------------------|--------------------------------------------|-----------------------|
| $[\text{Cd}(\text{NH}_3)_4]^{2+}$          | $2,88 \cdot 10^{-7}$ | $[\text{Co}(\text{NCS})_4]^{2-}$           | $6,31 \cdot 10^{-3}$  |
| $[\text{CdBr}_4]^{2-}$                     | $1,17 \cdot 10^{-3}$ | $[\text{Co}(\text{NH}_3)_6]^{3+}$          | $6,17 \cdot 10^{-36}$ |
| $[\text{Co}(\text{CN})_6]^{3-}$            | $1,0 \cdot 10^{-64}$ | $[\text{PbBr}_4]^{2-}$                     | $1,0 \cdot 10^{-3}$   |
| $[\text{Cr}(\text{NCS})_6]^{3-}$           | $1,58 \cdot 10^{-4}$ | $[\text{PbI}_4]^{2-}$                      | $6,0 \cdot 10^{-7}$   |
| $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{4-}$            | $1,0 \cdot 10^{-24}$ | $[\text{Pb}(\text{NCS})_4]^{2-}$           | 0,14                  |
| $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{3-}$            | $1,0 \cdot 10^{-31}$ | $[\text{Pb}(\text{S}_2\text{O}_3)_4]^{6-}$ | $6,31 \cdot 10^{-8}$  |
| $[\text{Fe}(\text{NCS})_6]^{3-}$           | $5,89 \cdot 10^{-4}$ | $[\text{PbCl}_4]^{2-}$                     | 0,1                   |
| $[\text{HgBr}_4]^{2-}$                     | $1,0 \cdot 10^{-21}$ | $[\text{PdBr}_4]^{2-}$                     | $7,9 \cdot 10^{-14}$  |
| $[\text{Hg}(\text{CN})_4]^{2-}$            | $3,1 \cdot 10^{-42}$ | $[\text{PtCl}_4]^{2-}$                     | $1,0 \cdot 10^{-16}$  |
| $[\text{HgCl}_4]^{2-}$                     | $8,5 \cdot 10^{-16}$ | $[\text{PtBr}_4]^{2-}$                     | $3,0 \cdot 10^{-21}$  |
| $[\text{Hg}(\text{NH}_3)_4]^{2+}$          | $5,0 \cdot 10^{-20}$ | $[\text{Zn}(\text{NH}_3)_4]^{2+}$          | $2,0 \cdot 10^{-9}$   |
| $[\text{HgI}_4]^{2-}$                      | $0,5 \cdot 10^{-30}$ | $[\text{ZnCl}_4]^{2-}$                     | 10                    |
| $[\text{Hg}(\text{NCS})_4]^-$              | $1,7 \cdot 10^{-20}$ | $[\text{ZnBr}_4]^{2-}$                     | 316,2                 |
| $[\text{Mn}(\text{C}_2\text{O}_4)_3]^{3-}$ | $3,8 \cdot 10^{-20}$ | $[\text{Zn}(\text{CN})_4]^{2-}$            | $1,0 \cdot 10^{-19}$  |
| $[\text{Ni}(\text{CN})_4]^{2-}$            | $1,0 \cdot 10^{-31}$ | $[\text{Zn}(\text{NCS})_4]^{2-}$           | $2,0 \cdot 10^{-4}$   |
| $[\text{Ni}(\text{NH}_3)_4]^{2+}$          | $3,4 \cdot 10^{-8}$  |                                            |                       |

Таблица А. 19 — Коэффициенты активности  $\gamma$  ионов в водных растворах

| Ионы                                                                                                                             | Ионная сила I раствора |       |        |       |       |       |       |       |       |       |       |       |       |
|----------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|------------------------|-------|--------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|
|                                                                                                                                  | 0,0005                 | 0,001 | 0,0025 | 0,005 | 0,01  | 0,02  | 0,025 | 0,05  | 0,1   | 0,2   | 0,3   | 0,5   | 1,0   |
| $\text{H}^+$                                                                                                                     | 0,975                  | 0,967 | 0,950  | 0,933 | 0,914 | 0,90  | 0,88  | 0,86  | 0,83  | 0,81  | 0,80  | 0,79  | 0,85  |
| $\text{NH}_4^+, \text{Ag}^+, \text{K}^+, \text{Li}^+, \text{Cl}^-, \text{Br}^-, \text{I}^-, \text{NO}_2^-, \text{NO}_3^-$        | 0,975                  | 0,964 | 0,945  | 0,925 | 0,900 | 0,870 | 0,850 | 0,80  | 0,750 | 0,670 | 0,620 | 0,550 | 0,440 |
| $\text{OH}^-, \text{F}^-, \text{ClO}_4^-, \text{CNS}^-$                                                                          | 0,975                  | 0,964 | 0,946  | 0,926 | 0,900 | 0,870 | 0,855 | 0,810 | 0,760 | 0,680 | 0,630 | 0,560 | 0,460 |
| $\text{Na}^+, \text{H}_2\text{PO}_4^-, \text{HSO}_3^-$                                                                           | 0,975                  | 0,964 | 0,947  | 0,928 | 0,902 | 0,870 | 0,860 | 0,820 | 0,775 | 0,730 | 0,700 | 0,670 | 0,630 |
| $\text{Hg}_2^{2+}, \text{SO}_4^{2-}, \text{S}_2\text{O}_3^{2-}, \text{CrO}_4^{2-}, \text{HPO}_4^{2-}$                            | 0,903                  | 0,867 | 0,803  | 0,740 | 0,660 | 0,62  | 0,545 | 0,445 | 0,355 | 0,290 | 0,250 | 0,220 | 0,180 |
| $\text{Pb}^{2+}, \text{CO}_3^{2-}, \text{SO}_3^{2-}$                                                                             | 0,903                  | 0,868 | 0,805  | 0,742 | 0,665 |       | 0,550 | 0,455 | 0,370 |       |       |       |       |
| $\text{Sr}^{2+}, \text{Ba}^{2+}, \text{Hg}^{2+}, \text{S}^{2-}, \text{Cd}^{2+}$                                                  | 0,903                  | 0,868 | 0,805  | 0,744 | 0,670 | 0,630 | 0,555 | 0,465 | 0,380 | 0,300 | 0,260 | 0,240 | 0,200 |
| $\text{Ca}^{2+}, \text{Cu}^{2+}, \text{Zn}^{2+}, \text{Fe}^{2+}, \text{Sn}^{2+}, \text{Mn}^{2+}, \text{Ni}^{2+}, \text{Co}^{2+}$ | 0,905                  | 0,870 | 0,809  | 0,749 | 0,675 | 0,640 | 0,570 | 0,485 | 0,405 | 0,330 | 0,280 | 0,250 | 0,210 |
| $\text{Mg}^{2+}, \text{Be}^{2+}$                                                                                                 | 0,906                  | 0,872 | 0,813  | 0,755 | 0,690 | 0,550 | 0,595 | 0,520 | 0,450 | 0,370 | 0,340 | 0,280 | 0,230 |
| $\text{PO}_4^{3-}, [\text{Fe}(\text{CN})_6]^{3-}$                                                                                | 0,796                  | 0,725 | 0,612  | 0,505 | 0,395 | 0,200 | 0,250 | 0,160 | 0,095 | 0,140 | 0,140 | 0,210 | 0,910 |
| $\text{Al}^{3+}, \text{Fe}^{3+}, \text{Cr}^{3+}$                                                                                 | 0,802                  | 0,738 | 0,632  | 0,540 | 0,445 | 0,200 | 0,325 | 0,245 | 0,180 | 0,140 | 0,140 | 0,210 | 0,910 |
| $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{4-}$                                                                                                  | 0,668                  | 0,570 | 0,425  | 0,310 | 0,200 |       | 0,100 | 0,048 | 0,021 |       |       |       |       |

Таблица А. 20 — Растворимость веществ в воде

| <div>Катионы</div> <div>Анионы</div>        | H <sup>+</sup> | Li <sup>+</sup> | Na <sup>+</sup> | K <sup>+</sup> | NH <sub>4</sub> <sup>+</sup> | Be <sup>2+</sup> | Mg <sup>2+</sup> | Ca <sup>2+</sup> | Sr <sup>2+</sup> | Ba <sup>2+</sup> | Al <sup>3+</sup> | Cr <sup>3+</sup> | Mn <sup>2+</sup> | Fe <sup>2+</sup> | Fe <sup>3+</sup> | Co <sup>2+</sup> | Ni <sup>2+</sup> | Cu <sup>2+</sup> | Zn <sup>2+</sup> | Cd <sup>2+</sup> | Ag <sup>+</sup> | Pb <sup>2+</sup> | Sn <sup>2+</sup> | Bi <sup>3+</sup> | Hg <sub>2</sub> <sup>2+</sup> | Hg <sup>2+</sup> |   |
|---------------------------------------------|----------------|-----------------|-----------------|----------------|------------------------------|------------------|------------------|------------------|------------------|------------------|------------------|------------------|------------------|------------------|------------------|------------------|------------------|------------------|------------------|------------------|-----------------|------------------|------------------|------------------|-------------------------------|------------------|---|
| OH <sup>−</sup>                             |                | P               | P               | P              | P                            | H                | H                | M                | M                | P                | H                | H                | H                | H                | H                | H                | H                | H                | H                | H                | H               | -                | H                | H                | H                             | -                | - |
| F <sup>−</sup>                              | P              | M               | P               | P              | P                            | P                | H                | H                | H                | M                | M                | H                | P                | H                | H                | M                | P                | P                | M                | P                | P               | H                | P                | H                | M                             | I                |   |
| Cl <sup>−</sup>                             | P              | P               | P               | P              | P                            | P                | P                | P                | P                | P                | P                | P                | P                | P                | P                | P                | P                | P                | P                | P                | H               | M                | P                | P                | H                             | P                |   |
| Br <sup>−</sup>                             | P              | P               | P               | P              | P                            | P                | P                | P                | P                | P                | P                | P                | P                | P                | P                | P                | P                | P                | P                | P                | H               | M                | P                | P                | H                             | M                |   |
| I <sup>−</sup>                              | P              | P               | P               | P              | P                            | P                | P                | P                | P                | P                | P                | P                | P                | P                | Д                | P                | P                | Д                | P                | P                | H               | M                | М                | H                | H                             | H                |   |
| SCN <sup>−</sup>                            | P              | P               | P               | P              | P                            | P                | P                | P                | P                | P                | P                | P                | P                | P                | P                | P                | P                | H                | P                | P                | H               | M                | P                | Г                | H                             | M                |   |
| CN <sup>−</sup>                             | P              | P               | P               | P              | P                            | Г                | Г                | P                | P                | М                | Г                | H                | H                | H                | H                | H                | H                | H                | H                | P                | H               | М                | Г                | Г                | -                             | P                |   |
| CO <sub>3</sub> <sup>2−</sup>               | P              | M               | P               | P              | P                            | М                | М                | H                | H                | H                | Г                | Г                | H                | H                | Г                | H                | H                | H                | H                | H                | H               | H                | Г                | H                | H                             | H                |   |
| HCO <sub>3</sub> <sup>−</sup>               | M              | P               | P               | P              | P                            | -                | P                | P                | P                | P                | -                | -                | P                | P                | -                | P                | P                |                  | P                | P                |                 | P                | -                | -                |                               | -                |   |
| SiO <sub>3</sub> <sup>2−</sup>              | H              | H               | P               | P              | -                            | H                | H                | H                | H                | H                | H                | H                | H                | H                | H                | H                | H                | H                | М                | H                | H               | Г                | Г                | H                | H                             | H                |   |
| NO <sub>2</sub> <sup>−</sup>                | P              | P               | P               | P              | P                            | Г                | P                | P                | P                | P                | Г                | Г                | P                | P                | Г                | P                | P                | P                | P                | P                | М               | P                | Г                | Г                | М                             | P                |   |
| NO <sub>3</sub> <sup>−</sup>                | P              | P               | P               | P              | P                            | P                | P                | P                | P                | P                | P                | P                | P                | P                | P                | P                | P                | P                | P                | P                | P               | P                | P                | P                | P                             | P                |   |
| C <sub>2</sub> O <sub>4</sub> <sup>2−</sup> | P              | P               | P               | P              | P                            | P                | М                | H                | H                | М                | H                | М                | М                | М                | H                | H                | H                | H                | М                | H                | H               | H                | H                | H                | М                             | М                |   |
| CH <sub>3</sub> COO <sup>−</sup>            | P              | P               | P               | P              | P                            | М                | P                | P                | P                | P                | М                | P                | P                | P                | P                | P                | P                | P                | P                | P                | М               | P                |                  | Г                | М                             | P                |   |
| HCOO <sup>−</sup>                           | P              | P               | P               | P              | P                            | P                | P                | P                | P                | P                | P                | P                | P                | P                | P                | P                | P                | P                | P                | P                | P               | P                | P                | P                | М                             | P                |   |
| PO <sub>4</sub> <sup>3−</sup>               | P              | H               | P               | P              | -                            | H                | H                | H                | H                | H                | H                | H                | H                | H                | М                | H                | H                | H                | H                | H                | H               | H                | H                | H                | H                             | H                |   |
| S <sup>2−</sup>                             | P              | P               | P               | P              | P                            | Г                | М                | М                | P                | P                | Г                | P                | P                | P                | P                | P                | P                | P                | P                | P                | H               | H                | H                | H                | -                             | H                |   |
| S <sub>2</sub> O <sub>3</sub> <sup>2−</sup> | P              | P               | P               | P              | P                            | P                | P                | P                | М                | P                | Г                | H                | М                | Д                | Н                | Н                | H                | М                | М                | М                | М               | М                | М                | P                | P                             | P                | P |
| SO <sub>3</sub> <sup>2−</sup>               | P              | P               | P               | P              | P                            | М                | М                | H                | H                | H                | Г                | Г                | H                | М                | Д                | Н                | Н                | H                | М                | М                | М               | М                | Г                | H                | H                             | H                |   |
| SO <sub>4</sub> <sup>2−</sup>               | P              | P               | P               | P              | P                            | P                | P                | М                | М                | H                | P                | P                | P                | P                | P                | P                | P                | P                | P                | P                | М               | H                | P                | P                | М                             | P                |   |
| ClO <sub>3</sub> <sup>−</sup>               | P              | P               | P               | P              | P                            | P                | P                | P                | P                | P                | P                | P                | P                | P                | P                | P                | P                | P                | P                | P                | P               | P                | P                | P                | P                             | P                |   |

Р — вещество растворимо в воде;

Г — вещество гидролизуется;

М — вещество мало растворимо в воде;

Н — вещество нерастворимо в воде;

Д — вещество диспропорционирует при контакте с водой;

— вещество не существует

## ЛИТЕРАТУРА

1. *Золотов, Ю. А.* Основы аналитической химии: практ. руководство / Ю. А. Золотов; под ред. Ю. А. Золотова. — М.: Высш. шк., 2001. — 463 с.
2. *Золотов, Ю. А.* Основы аналитической химии. Кн. 1 / Общие вопросы. Методы разделения / Ю. А. Золотов; под ред. Ю. А. Золотова. — 2-е изд., перераб. и доп. — М.: Высш. шк., 2000. — 351 с.
3. *Золотов, Ю. А.* Основы аналитической химии. Кн.2 / Методы химического анализа / Ю. А. Золотов; под ред. Ю. А. Золотова. — 2-е изд., перераб. и доп. — М.: Высш. шк., 2000. — 494 с.
4. *Пилипенко, А. Т.* Аналитическая химия. Кн. 1 / А. Т. Пилипенко, И. В. Пятницкий. — М.: Химия, 1990. — 480 с.
5. *Пилипенко, А. Т.* Аналитическая химия. Кн. 2 / А. Т. Пилипенко, И. В. Пятницкий. — М.: Химия, 1990. — С. 481–846.
6. *Пономарев, В. Д.* Аналитическая химия. Ч. 1 / Качественный анализ. / В. Д. Пономарев. — М.: Высш. шк., 1982. — 288 с.
7. *Пономарев, В. Д.* Аналитическая химия. Ч. 2 / Количественный анализ / В. Д. Пономарев. — М.: Высш. шк., 1982. — 288 с.
8. *Пономарев, В. Д.* Практикум по аналитической химии: учеб. пособие / В. Д. Пономарев, Л. И. Иванова; под ред. В. Д. Пономарева. — М.: Высш. шк., 1983. — 271 с.
9. *Харитонов, Ю. Я.* Аналитическая химия (аналитика). Кн. 1 / Общие теоретические основы. Качественный анализ / Ю. Я. Харитонов. — М.: Высш. шк., 2001. — 615 с.
10. Практикум по аналитической химии / В. П. Васильев [и др.]; под ред. В. П. Васильев. — М.: Химия, 2000. — 328 с.
11. *Коренман, Я. И.* Задачник по аналитической химии. Физико-химические методы анализа / Я. И. Коренман, П. Т. Суханов. — Воронеж: Изд-во гос. технол. акад., 2004. — 360 с.
12. *Крешков, А. П.* Основы аналитической химии, Кн. 1 / Теоретические основы. Качественный анализ / А. П. Крешков. — М.: Химия, 1976. — 472 с.
13. *Крешков, А. П.* Основы аналитической химии, Кн. 2 / Теоретические основы. Количественный анализ / А. П. Крешков. — М.: Химия, 1976. — 480 с.
14. *Селезнев, К. А.* Аналитическая химия. Качественный полумикроанализ и количественный анализ / К. А. Селезнев. — М.: Высш. шк., 1973. — 248 с.
15. *Алексеев, В. Н.* Количественный анализ / В. Н. Алексеев; под ред. П. К. Агасяна. — М.: Химия, 1972. — 504 с.
16. Алимарин, И. П. Практическое руководство по физико-химическим методам анализа / И. П. Алимарин; под ред. И. П. Алимариной, В. М. Иванова. — М.: Изд-во Моск. ун-та, 1987. — 208 с.



17. *Барковский, Е. В.* Введение в химию биогенных элементов и химический анализ: учеб. пособие для мед. вузов / Е. В. Барковский; под ред. Е. В. Барковского. — Минск: Высш. шк., 1997. — 176 с.

18. *Воскресенский, П. И.* Техника лабораторных работ / П. И. Воскресенский. — М.: Химия, 1969. — 720 с.

19. *Лурье, Ю. Ю.* Справочник по аналитической химии / Ю. Ю. Лурье. — М.: Химия, 1989. — 448 с.

20. *Рабинович, В. А.* Краткий химический справочник / В. А. Рабинович, З. Я. Хавин; под ред. В. А. Рабиновича. — Л.: Химия, 1978. — 392 с.

## СОДЕРЖАНИЕ

|                                                                                    |            |
|------------------------------------------------------------------------------------|------------|
| Предисловие.....                                                                   | 3          |
| Введение.....                                                                      | 4          |
| <b>РАЗДЕЛ I. ВВЕДЕНИЕ В ЛАБОРАТОРНЫЙ ПРАКТИКУМ .....</b>                           | <b>5</b>   |
| <b>ГЛАВА 1. РЕКОМЕНДАЦИИ ПО РАБОТЕ В ЛАБОРАТОРИИ<br/>АНАЛИТИЧЕСКОЙ ХИМИИ .....</b> | <b>5</b>   |
| 1.1. Содержание рабочего места в лаборатории .....                                 | 5          |
| 1.2. Правила ведения лабораторного журнала .....                                   | 6          |
| 1.3. Основные правила техники безопасности при работе<br>в лаборатории .....       | 6          |
| <b>ГЛАВА 2. АППАРАТУРА И ПРИЕМЫ ХИМИЧЕСКОГО АНАЛИЗА .....</b>                      | <b>8</b>   |
| 2.1. Весы и техника взвешивания .....                                              | 8          |
| 2.2. Химическая посуда, применяемая в лабораторном практикуме .....                | 14         |
| 2.2.1. Посуда общего и специального назначения .....                               | 14         |
| 2.2.2. Мерная посуда.....                                                          | 18         |
| 2.3. Методика проведения основных аналитических операций .....                     | 21         |
| 2.3.1. Важнейшие приемы химического анализа .....                                  | 21         |
| 2.3.2. Химические методы обнаружения.....                                          | 23         |
| 2.3.3. Методика выполнения титриметрического анализа .....                         | 27         |
| <b>РАЗДЕЛ II. ХИМИЧЕСКИЕ МЕТОДЫ КАЧЕСТВЕННОГО АНАЛИЗА .....</b>                    | <b>30</b>  |
| <b>ГЛАВА 1. РЕАКЦИИ ОБНАРУЖЕНИЯ КАТИОНОВ.....</b>                                  | <b>30</b>  |
| 1.1. Качественный анализ катионов I аналитической группы .....                     | 31         |
| 1.2. Качественный анализ катионов II аналитической группы.....                     | 36         |
| 1.3. Качественный анализ катионов III аналитической группы .....                   | 44         |
| 1.4. Систематический анализ смеси катионов I–III аналитических<br>групп .....      | 53         |
| 1.5. Качественный анализ катионов IV аналитической группы .....                    | 55         |
| 1.6. Качественный анализ катионов V аналитической группы .....                     | 70         |
| 1.7. Качественный анализ катионов VI аналитической группы .....                    | 79         |
| 1.8. Систематический анализ смеси катионов IV–VI аналитических<br>групп .....      | 86         |
| <b>ГЛАВА 2. РЕАКЦИИ ОБНАРУЖЕНИЯ АНИОНОВ .....</b>                                  | <b>90</b>  |
| 2.1. Качественный анализ анионов I–III аналитических групп .....                   | 91         |
| <b>ГЛАВА 3. АНАЛИЗ НЕИЗВЕСТНОГО ВЕЩЕСТВА .....</b>                                 | <b>100</b> |
| 3.1. Качественный анализ лекарственного препарата<br>(неорганическая соль).....    | 100        |

|                                                                                       |            |
|---------------------------------------------------------------------------------------|------------|
| <b>РАЗДЕЛ III. ХИМИЧЕСКИЕ МЕТОДЫ КОЛИЧЕСТВЕННОГО АНАЛИЗА .....</b>                    | <b>104</b> |
| <b>ГЛАВА 1. ВЫПОЛНЕНИЕ ИЗМЕРЕНИЙ И ОБРАБОТКА РЕЗУЛЬТАТОВ ХИМИЧЕСКОГО АНАЛИЗА.....</b> | <b>104</b> |
| 1.1. Измерение аналитического сигнала .....                                           | 104        |
| 1.2. Обработка результатов эксперимента методом математической статистики .....       | 107        |
| <b>ГЛАВА 2. ТИТРИМЕТРИЧЕСКИЕ МЕТОДЫ АНАЛИЗА.....</b>                                  | <b>109</b> |
| 2.1. Кисотно-основное титрование в водных растворах .....                             | 109        |
| 2.1.1. Ацидиметрическое титрование .....                                              | 110        |
| 2.1.2. Кислотно-основное титрование смесей .....                                      | 115        |
| 2.2. Окислительно-восстановительное титрование .....                                  | 120        |
| 2.2.1. Перманганатометрия .....                                                       | 120        |
| 2.2.2. Иодометрия .....                                                               | 126        |
| 2.3. Комплексонометрическое титрование.....                                           | 132        |
| <b>ГЛАВА 3. ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИЕ МЕТОДЫ АНАЛИЗА .....</b>                                | <b>139</b> |
| 3.1. Электрохимический анализ .....                                                   | 139        |
| 3.2. Фотометрический анализ.....                                                      | 146        |
| Приложения .....                                                                      | 156        |
| Литература .....                                                                      | 168        |



Учебное издание

**Одинцова Марина Валерьевна**  
**Лысенкова Антонина Владимировна**  
**Филиппова Валентина Анатольевна и др.**

**РУКОВОДСТВО  
К ЛАБОРАТОРНЫМ ЗАНЯТИЯМ  
ПО АНАЛИТИЧЕСКОЙ ХИМИИ**

**Учебно-методическое пособие для студентов, обучающихся  
по специальности 1-79 01 04 «Медико-диагностическое дело»**

**Редактор *Т. Ф. Рулинская***  
**Компьютерная верстка *С. Н. Козлович***

Подписано в печать 19.09.2013.  
Формат 60×84<sup>1</sup>/<sub>16</sub>. Бумага офсетная 80 г/м<sup>2</sup>. Гарнитура «Таймс».  
Усл. печ. л. 10,0. Уч.-изд. л. 10,93. Тираж 205 экз. Заказ № 237.

Издатель и полиграфическое исполнение  
Учреждение образования  
«Гомельский государственный медицинский университет»  
ЛИ № 02330/0549419 от 08.04.2009.  
Ул. Ланге, 5, 246000, Гомель.

