

МИНИСТЕРСТВО ОБРАЗОВАНИЯ РОССИЙСКОЙ ФЕДЕРАЦИИ
САМАРСКИЙ ГОСУДАРСТВЕННЫЙ УНИВЕРСИТЕТ
Кафедра общей химии и хроматографии

Р.Ф.СТЕПАНОВА

**ЛАБОРАТОРНЫЙ ПРАКТИКУМ
ПО АНАЛИТИЧЕСКОЙ ХИМИИ**

Издательство "Самарский университет"

2000

*Печатается по решению Редакционно-издательского совета
Самарского государственного университета*

ББК 24.4
С 794

Степанова Р.Ф. Лабораторный практикум по аналитической химии: Учебное пособие. Самара: Изд-во «Самарский университет», 2000. 48 с.

ISBN 5-86465-152-4

В лабораторном практикуме рассматриваются качественный и количественный анализ. Для идентификации неорганических катионов в качественном анализе, кроме химических методов, предлагаются некоторые варианты хроматографического анализа (адсорбционная, распределительная и осадочная хроматография). Излагаются теоретические основы указанных методов, рекомендации по проведению практических работ и обработке полученных в количественном анализе результатов.

Практикум предназначен для студентов первого курса вечернего отделения специальности «биология». Может быть использован также студентами дневного отделения специальностей «биология» и «химия».

Рецензент канд. хим. наук, доц. И.В.Лобачева

С $\frac{1707000000 - 059}{6К4(03) - 2000}$ без объявл.

ISBN 5-86465-152-4

© Степанова Р.Ф., 2000

СОДЕРЖАНИЕ

КАЧЕСТВЕННЫЙ АНАЛИЗ	4
Химические методы в качественном анализе.	5
Работа №1. Способы выполнения аналитических реакций.	6
Работа №2. Изучение групповых и характерных реакций на примере катионов I-III аналитических групп.	10
Работа №3. Анализ смеси катионов I-III аналитических групп. ...	17
Хроматографические методы в качественном анализе.	20
Адсорбционная хроматография.	21
Работа №4. Разделение чернил методом тонкослойной и бумажной хроматографии.	21
Распределительная хроматография.	22
Работа №5. Определение Fe^{3+} в пищевых продуктах.	23
Осадочная хроматография.	24
Работа №6. Разделение и определение катионов $[\text{Hg}_2]^{2+}$, Hg^{2+} и Pb^{2+} методом бумажной осадочной хроматографии.	25
Работа №7. Разделение и определение катионов шестой аналитической группы методом бумажной осадочной хроматографии.	26
КОЛИЧЕСТВЕННЫЙ АНАЛИЗ.	27
Расчеты в титриметрическом анализе.	29
Приготовление стандартных растворов.	32
Метод кислотно-основного титрования (нейтрализации)	33
•	
Работа №8. Приготовление титрованного раствора едкого натра NaOH	34
Работа №9. Определение сильных кислот в растворе.	35
Работа №10. Определение ортофосфорной кислоты в растворе. .	36
Методы окисления-восстановления (редоксиметрия)	38
•	
Перманганатометрия.	39
Работа №11. Приготовление титрованного раствора перманганата калия.	39
Работа №12. Определение железа в растворе соли Мора.	41
Комплексометрическое титрование.	42
Работа №13. Приготовление титрованного раствора комплексона III (трилона Б)	43
Работа №14. Определение жесткости воды.	44

КАЧЕСТВЕННЫЙ АНАЛИЗ

Процесс идентификации веществ называется качественным анализом. Качественный химический анализ устанавливает, из каких компонентов состоит исследуемое вещество. Обнаружение компонентов проводят с помощью химических реакций или по физическим аналитическим свойствам. В соответствии с этим различают химические, физические и физико-химические методы анализа.

Химические методы основаны на превращении анализируемого вещества в новые соединения, обладающие определенными свойствами, т. е. на проведении аналитической реакции. Основными недостатками химического анализа являются следующие:

- 1) необходимость отделения определяемого компонента от других, мешающих определению;
- 2) большой объём пробы при определении малых количеств примесей (менее 10^{-2} %), содержащихся в анализируемом веществе.

Физические методы анализа основаны на изучении физических свойств исследуемого вещества. К ним относятся спектральный качественный анализ спектров излучения элементов; люминесцентный анализ; рентгеноструктурный анализ и другие. Физические методы, несмотря на отсутствие недостатков, присущих химическим методам, не всегда можно применить, т.к. они требуют дорогостоящего оборудования.

В основу **физико-химических методов** анализа положена какая-либо химическая реакция, а контроль за глубиной её протекания осуществляется по изменению физического свойства. Эта группа методов чаще всего используется в количественном анализе. К физико-химическим методам анализа относятся электрохимические методы, (кондуктометрия, потенциометрия, полярография); оптические методы (спектрофотометрия, колориметрия, нефелометрия); хроматографические методы и т.д.

В зависимости от количества анализируемого вещества, объёмов растворов, используемых для определения, и от техники выполнения эксперимента методы анализа делят на макро-, полумикро- и микрометоды. В макрометодах используют более 0,1 г или более 1 мл исследуемого раствора. Микрохимический анализ позволяет анализировать менее 10^{-3} г веществ-

ва или менее 0,1 мл исследуемого раствора. Полумикрометоды анализа занимают промежуточное положение.

ХИМИЧЕСКИЕ МЕТОДЫ В КАЧЕСТВЕННОМ АНАЛИЗЕ

Аналитические реакции, используемые для обнаружения ионов в качественном анализе, проводят «сухим» путем и в растворах. Анализ веществ «сухим» путем можно разделить на пирохимический анализ (при высокой температуре) и анализ методом растирания. К пирохимическому анализу относятся реакция окрашивания пламени, получение окрашенных стекол или перлов, возгонка.

Чаще всего используют реакции в растворах. В качественном анализе применяют те реакции, которые сопровождаются какими-либо хорошо заметными внешними эффектами: образованием или растворением осадка; изменением окраски раствора; выделением газов; экстракцией окрашенных веществ.

При анализе неорганических объектов сложного состава образец растворяют в подходящем растворителе (вода, кислоты, основания) и проводят определение находящихся в растворе ионов. Для упрощения хода анализа ионы на основании общности и различия их свойств делят на аналитические группы.

Существуют несколько классификаций катионов: сероводородная и бессероводородные методы (аммиачно-фосфатный, бифталатный, кислотнo-основной и др.).

В последнее время чаще всего в качественном анализе катионов используют кислотнo-основной метод.

Для выделения группы катионов из сложной смеси пользуются одинаковым отношением их к действию некоторых реагентов, называемых *групповыми реагентами*.

В кислотнo-основном методе в качестве групповых реагентов применяют кислоты и основания. При этом катионы делят на 6 основных аналитических групп:

I группа: NH_4^+ , K^+ , Na^+ - не имеет группового реагента;

II группа: Ag^+ , Pb^{2+} , $[\text{Hg}_2]^{2+}$ - групповой реагент - 2н HCl (образуется осадок хлоридов);

III группа: - Ba^{2+} , Ca^{2+} , Sr^{2+} - групповой реагент - 2н H_2SO_4 (образуется осадок сульфатов);

IV группа: Al^{3+} , Cr^{3+} , Zn^{2+} , Sn^{2+} , Sn^{4+} , As^{3+} , As^{5+} - групповой реагент - избыток NaOH (образующиеся гидроокиси вследствие амфотерности растворяются в избытке NaOH);

V группа: Mg^{2+} , Mn^{2+} , Bi^{3+} , Fe^{2+} , Fe^{3+} , Sb^{3+} , Sb^{5+} - групповой реагент - избыток NaOH (образуется осадок гидроксидов);

VI группа: Cu^{2+} , Cd^{2+} , Ni^{2+} , Co^{2+} , Hg^{2+} - групповой реагент - избыток NH_4OH (образуются растворимые комплексные соединения - аммиакаты).

Для обнаружения среди группы катионов какого-либо одного катиона требуются реакции, обладающие, в отличие от групповых, совсем иным свойством - специфичностью.

Специфическая реакция - такая реакция, которая характерна при определенных условиях только для определенного вида ионов и может быть использована для его обнаружения в присутствии других ионов. Например: обнаружение иона NH_4^+ при нагревании действием гидроксида натрия с образованием газообразного аммиака с резким запахом. Или: взаимодействие иона Ni^{2+} в аммиачной среде с реактивом Чугаева (диметилглиоксимом) с образованием красного осадка внутрикомплексной соли. Специфических реакций очень мало, значительно более распространены селективные (избирательные) реакции.

Селективные реакции - реакции, дающие одинаковые или сходные аналитические эффекты с ограниченным числом ионов. Причем чем меньше число ионов, вступающих в такую реакцию, тем выше ее селективность. Например: магниевая смесь (аммиачный раствор MgCl_2 и NH_4Cl) образует белый кристаллический осадок с двумя ионами – PO_4^{3-} и AsO_3^{3-} . Специфические и селективные реакции называют характерными.

Анализ сложной смеси ионов проводят **дробным** или **систематическим** методами.

Дробный анализ основан на применении характерных реакций, которыми можно обнаруживать индивидуальные ионы в любой последовательности, не прибегая к отделению мешающих компонентов. При этом влияние мешающих ионов устраняется их маскировкой. Однако дробный анализ очень сложно осуществить при анализе вещества неизвестного состава.

Чаще используют **систематический метод**, при котором смесь ионов разделяют на группы с помощью групповых реагентов. Затем внутри каждой выделенной группы выполняют разделение ионов в определенной последовательности, стремясь получить растворы, содержащие один или два иона, которые можно обнаружить с помощью характерных реакций.

Работа № 1. Способы выполнения аналитических реакций

I АНАЛИЗ ВЕЩЕСТВ СУХИМ ПУТЕМ

1. Пирохимический анализ

Реакция окрашивания пламени. Летучие соли многих металлов (хлориды, нитраты, карбонаты) при внесении их в несветящуюся часть пламени газовой горелки или спиртовки окрашивают его в различные цвета, характерные для этих металлов (натрий - желтый, калий - фиолетовый, барий - зеленый, стронций - красный и т.д.). Окраска зависит от раскаленных па-

ров свободных металлов, получающихся в результате термического разложения солей при внесении их в пламя.

Петлю из нихромовой или платиновой проволоки погружают в концентрированную HCl и прокаливают в бесцветном пламени спиртовки. Затем раскаленную петлю погружают в порошок хлорида стронция или другого анализируемого вещества и вносят в пламя. Фиксируют соответствующую окраску пламени.

Перед последующими аналитическими определениями проволоку тщательно очищают многократным прокаливанием в зоне пламени с наивысшей температурой, чередуя прокаливание с опусканием в концентрированную HCl. Чистая проволока не должна окрашивать пламени.

Образование окрашенных перлов. Ряд солей и оксидов металлов при растворении в расплавленном фосфате натрия - аммония ($\text{NaNH}_4\text{HPO}_4 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$) или тетраборате натрия ($\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$) образует окрашенные перлы (стекла). Наблюдая их окраску, можно установить, какие элементы имеются в исследуемом веществе. Например, соединения хрома дают изумрудно-зеленые перлы; соединения кобальта - интенсивно синие перлы; соединения марганца - фиолетово-аметистовые перлы; соединения железа - желто-бурые перлы; соединения никеля - красно-бурые и т.д.

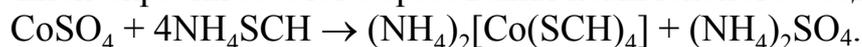
Для проведения реакции образования перлов петлю из нихромовой или платиновой проволоки накаливают в пламени горелки и погружают в тетраборат натрия. Часть соли расплавляется около горячей проволоки и пристает к ней. Проволоку с кристалликами сначала держат над пламенем горелки, а затем помещают в бесцветную часть пламени и получают бесцветный перл. Горячим перлом прикасаются к исследуемому веществу, затем его накаливают в окислительном пламени горелки до полного расплавления взятого вещества и отмечают цвет перла в горячем и холодном состояниях.

2. Реакции без нагревания

Растирание сухих солей. Для обнаружения некоторых элементов применяют метод растирания в фарфоровой ступке порошкообразного анализируемого вещества с твердым реагентом. Определяемый элемент обнаруживают по образованию характерных соединений, отличающихся по цвету или запаху. Например, при растирании смеси роданида с порошком исследуемого вещества, содержащего соединения железа, появляется красно-бурое окрашивание, а в присутствии кобальта - синее окрашивание, вследствие образования соответствующих роданидных соединений железа и кобальта.

При растирании смеси ацетата с гидросульфатом натрия происходит выделение уксусной кислоты, обладающей характерным запахом.

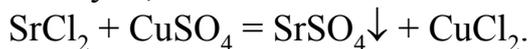
В фарфоровую ступку помещают по несколько кристалликов сульфата кобальта и роданида аммония и растирают пестиком. Наблюдают появление синей окраски за счет образования комплексного соединения



II. РЕАКЦИИ, ПРОТЕКАЮЩИЕ В РАСТВОРАХ

1. *Осадочные реакции.* Осадочные реакции обычно выполняют в пробирках, внося в них растворы веществ капельными пипетками, не касаясь стенок пробирок. При необходимости смесь перемешивают вращательными движениями или стеклянной палочкой.

В пробирку помещают 5-7 капель раствора хлорида стронция и добавляют столько же капель раствора сульфата меди. Наблюдают образование вначале мути, а затем осадка



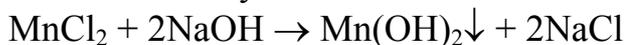
Пробирку вставляют в гнездо центрифуги, уравнивая её другой пробиркой с таким же объёмом воды, центрифугируют в течение одной минуты. После полной остановки центрифуги вынимают пробирку, сливают жидкость над осадком, промывают осадок, прибавляя к нему небольшой объём воды и вновь центрифугируют. Промывание проводят до обесцвечивания центрифугата и фиксируют цвет осадка сульфата стронция.

2. *Капельные реакции.* При проведении капельных реакций большое значение имеют явления капиллярности и адсорбции. Реакции проводят на фильтровальной бумаге, часовом стекле или специальных пластинках с углублением. На бумаге, как правило, проводят цветные капельные реакции. На пластинках наблюдают появление или растворение осадков или образование окрашенных соединений.

На бумаге: в капилляр набирают раствор сульфата меди и наносят его на фильтровальную бумагу, прикасаясь к ней кончиком капилляра. Затем таким же образом наносят реагент - раствор аммиака. Наблюдают появление синего окрашивания образовавшегося соединения $[\text{Cu}(\text{NH}_3)_4]\text{SO}_4$.



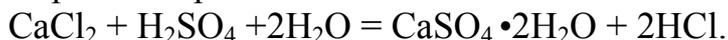
На пластинке: в углубление фарфоровой пластинки помещают одну каплю раствора хлорида марганца и одну каплю раствора гидроксида натрия. Наблюдают образование белого осадка гидроксида марганца, быстро бурящего на воздухе вследствие окисления Mn^{2+} до Mn^{4+} .



3. *Микрористаллоскопические реакции.* Химические вещества определенного состава кристаллизуются в характерной для данного вещества форме. Кристаллы характерной формы получают при работе с чистыми веществами путем внесения капли раствора или кристаллика реактива в каплю исследуемого вещества, помещённую на предметном стекле.

На предметное стекло помещают каплю раствора соли кальция и действуют каплей 2н раствора серной кислоты; слегка упаривают до появления каёмки по краям капли. Наблюдают форму образовавшихся кристаллов гипса $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ под микроскопом. В зависимости от концентрации

раствора кристаллы имеют различную форму. Из разбавленных растворов получают игольчатые кристаллы, из концентрированных - кристаллы в виде параллелограммов.



4. *Реакции с выделением газа.* Некоторые газы, выделяющиеся в результате реакции, обладают определенными аналитическими свойствами (цвет, запах). Газы, не имеющие запаха и цвета, либо являющиеся токсичными, идентифицируют с помощью других аналитических реакций. Например, выделяющийся при растворении CaCO_3 в соляной кислоте углекислый газ пропускают через раствор гидроксида бария, наблюдая при этом образование белого осадка.

В пробирку помещают по 5-6 капель растворов хлорида аммония и гидроксида натрия и нагревают. Определяют характерный запах выделяющегося аммиака, направляя ток газа движением ладони от пробирки к себе.



Реакцию можно провести в газовой камере (из двух часовых стекол или чашек Петри). На верхнюю часть крышки камеры помещают влажные полоски фенолфталеиновой или лакмусовой бумаг, на нижнюю часть - по одной капле растворов хлорида аммония и гидроксида натрия. Крышки соединяют, наблюдают выделение аммиака по покраснению бесцветной фенолфталеиновой или по посинению красной лакмусовой бумаги.

5. *Экстракционные реакции.* Для повышения чувствительности некоторых реакций в реакционную смесь вводят какой-либо не смешивающийся с водой органический растворитель. При этом происходит извлечение (экстракция) образующегося окрашенного соединения в слой органического растворителя и окраска становится более интенсивной.

В пробирку помещают 4-5 капель раствора соли кобальта, добавляют несколько кристаллов роданида аммония и 4-5 капель амилового спирта. Раствор взбалтывают, после отстаивания и расслоения его наблюдают сильное окрашивание верхнего органического слоя, обусловленное образованием и экстракцией комплексного соединения $(\text{NH}_4)_2[\text{Co}(\text{SCN})_4]$.



Работа № 2. Изучение групповых и характерных реакций на примере катионов I-III аналитических групп

Деление катионов на группы рассматривается по кислотно-основной классификации.

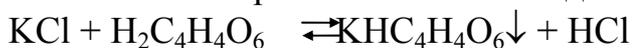
Специфические и селективные реакции, используемые в дальнейшем для обнаружения ионов в анализе смеси, выделены жирным шрифтом.

Первая аналитическая группа катионов (K^+ , Na^+ , NH_4^+).

Не имеет группового реагента, так как практически все соли этих катионов хорошо растворимы в воде.

Частные реакции катиона K^+ .

ВИННАЯ КИСЛОТА $H_2C_4H_4O_6$ выделяет из нейтральных растворов солей калия белый кристаллический осадок гидротартрата калия:



Условия протекания реакции.

1. Реакцию проводят при $pH=7$.
2. Реакцию ведут в присутствии ацетата натрия CH_3COONa , так как образование $KHC_4H_4O_6$ сопровождается выделением сильной кислоты и реакция становится обратимой. При добавлении CH_3COONa в результате реакции образуется слабая уксусная кислота, не растворяющая осадок:



3. Реакция идет без подогревания.
4. Концентрации анализируемого раствора и раствора реагента должны быть высокими.
5. Потирание стенок пробирки стеклянной палочкой ускоряет образование гидротартрата калия.

Проведение опыта: в пробирку взять 5 капель раствора соли калия, добавить 4 капли раствора $H_2C_4H_4O_6$ и 3 капли раствора CH_3COONa . Изучить растворимость образовавшегося осадка гидротартрата калия в холодной и горячей воде; в сильных кислотах и щелочах.

КОБАЛЬТИНИТРИТ НАТРИЯ $Na_3[Co(NO_2)_6]$ в нейтральном и уксуснокислом растворах солей калия образует желтый кристаллический осадок комплексной соли кобальтинитрита калия-натрия:



Условия протекания реакции.

1. Реакцию проводят в кислой среде при $pH=3$. В сильнокислой среде осадок может не выпасть вследствие образования нестойкой кислоты $H_3[Co(NO_2)_6]$, разлагающейся в момент выделения. В щелочной среде разлагается сам реагент с образованием бурого осадка $Co(OH)_3$, мешающего обнаружению K^+ .

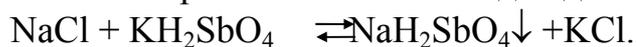
2. Ион NH_4^+ должен быть удалён из раствора, так как он образует с реагентом такой же осадок, как и ион K^+ .

3. Для проведения реакции используется свежеприготовленный раствор кобальтинитрита натрия, так как со временем он разлагается.

Проведение опыта: к 2 каплям раствора соли калия прибавить 2 капли раствора кобальтинитрита натрия. Изучить отношение образовавшегося жёлтого осадка кобальтинитрита калия к сильным кислотам и уксусной кислоте.

Частные реакции катиона Na^+ .

ДИГИДРОАНТИМОНАТ КАЛИЯ KH_2SbO_4 образует с катионами натрия белый кристаллический осадок дигидроантимоната натрия:



Условия протекания реакции.

1. Концентрация раствора соли натрия должна быть достаточно высокой, поэтому разбавленные растворы упаривают.

2. Среда раствора должна быть нейтральной или слабощелочной, поэтому кислые растворы нейтрализуют KOH , а щелочные – CH_3COOH . В кислой среде происходит разложение реагента и образуется аморфный осадок метасурьмяной кислоты HSbO_3 . Щелочная среда способствует растворению осадка NaH_2SbO_4 .

3. Отсутствие солей аммония и магния, так как они мешают проведению реакции.

4. Реакцию надо вести, погрузив пробирку в стакан с холодной водой, поскольку растворимость NaH_2SbO_4 сильно возрастает с повышением температуры.

5. Потирание стеклянной палочкой стенок пробирки ускоряет выпадение осадка.

Проведение опыта: к 5-6 каплям раствора соли натрия добавить 5-6 капель раствора дигидроантимоната калия. При соблюдении всех вышеизложенных условий выпадает белый кристаллический осадок дигидроантимоната натрия.

Частные реакции катиона NH_4^+ .

ЩЁЛОЧИ NaOH , KOH разлагают соли аммония с выделением аммиака:



Условия протекания реакции.

1. Реакцию ведут в щелочной среде, при $\text{pH} > 9$.

2. Для интенсивного выделения паров аммиака раствор нужно нагреть до 100°C .

3. При обнаружении выделяющегося аммиака с помощью влажной индикаторной бумаги её следует держать так, чтобы она не касалась стенок пробирки и жидкости.

Проведение опыта: в пробирку поместить 3 капли раствора соли аммония, добавить несколько капель щелочи и нагреть содержимое пробирки. Выделяющийся аммиак может быть обнаружен:

а) по запаху;

б) по покраснению бесцветной фенолфталеиновой бумаги или по посинению красной лакмусовой бумаги, смоченных дистиллированной водой и внесенных в пары;

в) по образованию «дыма» хлорида аммония при поднесении к отверстию пробирки стеклянной палочки, смоченной концентрированной HCl ;

г) по почернению фильтровальной бумаги, смоченной раствором нитрата ртути (I).

РЕАКТИВ НЕССЛЕРА (смесь комплексной соли $K_2[HgI_4]$ и KOH) образует с растворами солей аммония красно-бурый осадок оксидимеркураммония иодистого:



Условия протекания реакции.

1. Необходимо брать избыток реактива Несслера, так как осадок растворим в солях аммония.

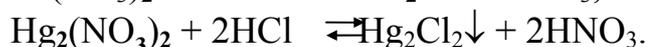
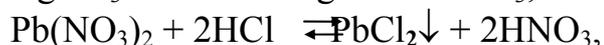
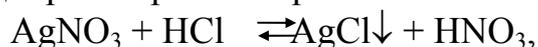
2. В растворе должны отсутствовать катионы Fe^{3+} , Co^{2+} , Cr^{3+} , Ni^{2+} и другие, образующие труднорастворимые окрашенные гидроокиси. Для маскировки мешающих катионов в раствор добавляют 50% раствор сегнетовой соли $KNaC_4H_4O_6$.

Проведение опыта: к 1 капле раствора соли аммония добавить 2 капли реактива Несслера. При этом образуется осадок красно-бурого цвета. При наличии в растворе только следов аммония он окрашивается в желтый цвет.

Вторая аналитическая группа катионов (Ag^+ , $[Hg_2]^{2+}$, Pb^{2+}).

Групповой реагент 2н HCl.

При действии группового реагента все катионы этой группы образуют труднорастворимые в разбавленных кислотах осадки белого цвета:

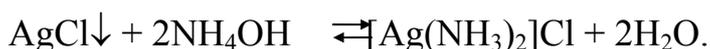


Концентрированной соляной кислотой для осаждения пользоваться нельзя, так как могут образоваться растворимые комплексные соединения. Растворимость $PbCl_2$ в горячей воде, в отличие от остальных катионов данной группы, сильно возрастает, что позволяет отделить его от них путем переведения из осадка в раствор при нагревании. Значительна растворимость $PbCl_2$ и в холодной воде, что приводит к его неизбежным потерям в процессе осаждения. Оставшаяся в растворе часть катиона свинца в дальнейшем осаждается серной кислотой вместе с катионами третьей группы.

Разделение катионов серебра и ртути (I) проводят на основании различного отношения их хлоридов к действию аммиака. При этом Hg_2Cl_2 образует хлорид димеркураммония, который неустойчив и разлагается на малорастворимый меркураммоний и металлическую ртуть, которая придает осадку черный цвет. Эту реакцию используют и для обнаружения катионов $[Hg_2]^{2+}$:



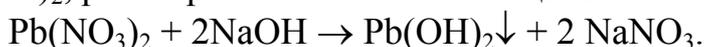
Хлорид серебра хорошо растворим в избытке аммиака с образованием комплексной соли:



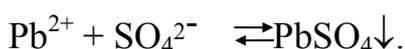
Частные реакции катиона Ag^+ в данной работе не рассматриваются, так как он является катионом драгоценного металла.

Частные реакции катиона Pb^{2+} .

ЩЕЛОЧИ NaOH , KOH образуют с катионами Pb^{2+} белый осадок $\text{Pb}(\text{OH})_2$, растворимый в кислотах и щелочах:

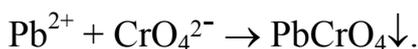


СЕРНАЯ КИСЛОТА И РАСТВОРИМЫЕ СУЛЬФАТЫ осаждают катионы Pb^{2+} в виде белого осадка PbSO_4 , растворимого в концентрированной CH_3COOH и в растворах едких щелочей при нагревании.



Хлористоводородная и азотная кислоты повышают растворимость сульфата свинца, поэтому осаждение Pb^{2+} в виде PbSO_4 проводят в отсутствии этих кислот.

ХРОМАТ K_2CrO_4 и БИХРОМАТ КАЛИЯ $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ образуют с катионами Pb^{2+} малорастворимый хромат свинца желтого цвета.



Хромат свинца растворим в едких щелочах, но не растворим в аммиаке и уксусной кислоте.

ИОДИД КАЛИЯ KI образует с катионами Pb^{2+} желтый осадок:



Условия протекания реакции:

1. Реакцию проводят при $\text{pH}=3-5$.
2. Отсутствие избытка KI , так как осадок PbI_2 может растворяться в нем с образованием комплексного соединения $\text{K}_2[\text{PbI}_4]$.
3. Эта реакция позволяет обнаружить катионы Pb^{2+} в присутствии катионов всех аналитических групп.

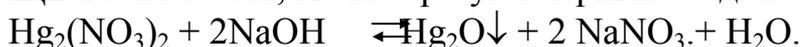
Проведение опыта: получить осадок иодида свинца PbI_2 , взять часть его, прибавить несколько капель воды и 2н CH_3COOH . Осадок растворяется, но при охлаждении вновь образуется в виде золотистых кристаллов.

ДИТИЗОН образует с солями свинца внутрикомплексное соединение кирпично-красного цвета. Реакция отличается высокой чувствительностью.

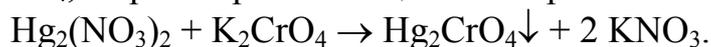
Частные реакции катиона $[\text{Hg}_2]^{2+}$.

Соединения ртути ядовиты! Работать с предосторожностями!

ЩЕЛОЧИ NaOH , KOH образуют черный осадок оксида ртути (I):

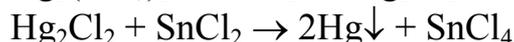
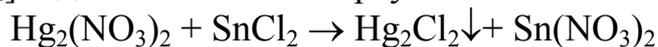


ХРОМАТ КАЛИЯ K_2CrO_4 образует с катионами $[Hg_2]^{2+}$ красный осадок Hg_2CrO_4 , не растворимый в щелочах и разбавленной азотной кислоте.

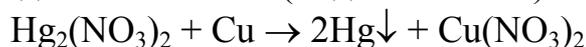


ВОССТАНОВЛЕНИЕ $[Hg_2]^{2+}$ ДО МЕТАЛЛИЧЕСКОЙ РТУТИ:

а) при действии на каплю раствора соли ртути (I) 2-3 каплями свежеприготовленного раствора хлорида олова $SnCl_2$ образуется белый осадок Hg_2Cl_2 , который при стоянии темнеет, вследствие восстановления ионов $[Hg_2]^{2+}$ до металлической ртути



б) восстановление $[Hg_2]^{2+}$ до металлической ртути происходит также на медной пластинке (медной монете):



Условия протекания реакции:

1. Медная пластинка должна быть предварительно очищена наждачной бумагой.
2. Сильные окислители мешают проведению реакции.
3. Ионы Hg^{2+} , восстанавливающиеся при этой реакции, должны быть удалены.

Проведение опыта: на медную пластинку поместить каплю раствора соли ртути (I) и дать постоять. Через некоторое время на пластинке образуется серое пятно металлической ртути. Обмыть пластинку и потереть фильтровальной бумагой - пятно станет блестящим.

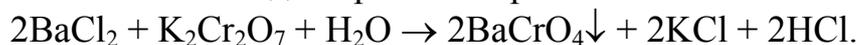
Третья аналитическая группа катионов (Ba^{2+} , Ca^{2+} , Sr^{2+}).

Групповой реагент - 2н H_2SO_4 .

При действии группового реагента все катионы этой группы образуют осадки белого цвета.

Частные реакции катиона Ba^{2+} .

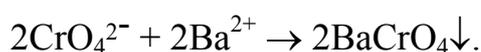
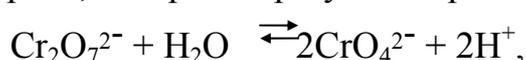
БИХРОМАТ КАЛИЯ $K_2Cr_2O_7$ образует с катионами бария желтый кристаллический осадок хромата бария:



Образование осадка хромата бария объясняется тем, что $ПП_{BaCrO_4}$ достигается быстрее, чем $ПП_{BaCr_2O_7}$.

Условия протекания реакции:

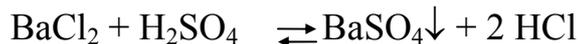
1. Для полного осаждения ионов Ba^{2+} реакцию следует проводить в присутствии избытка ацетата натрия, необходимого для связывания ионов водорода, которые образуются при взаимодействии иона $Cr_2O_7^{2-}$ с водой:



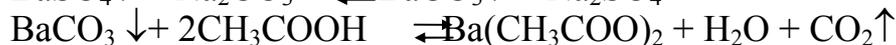
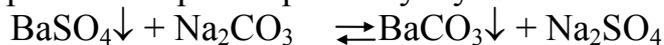
2. Ионы Ca^{2+} и Sr^{2+} не образуют осадков с бихроматом калия. Поэтому данную реакцию используют для обнаружения Ba^{2+} в смеси катионов III группы, а также для отделения ионов Ba^{2+} от ионов Ca^{2+} и Sr^{2+} .

Проведение опыта: к 3 каплям раствора соли бария добавить избыток раствора CH_3COONa и 3 капли раствора $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$. Наблюдается образование желтого кристаллического осадка.

СЕРНАЯ КИСЛОТА H_2SO_4 И РАСТВОРИМЫЕ СУЛЬФАТЫ образуют с ионами Ba^{2+} белый кристаллический осадок BaSO_4 , не растворяющийся в кислотах



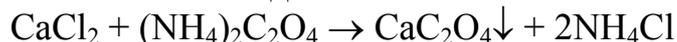
Сульфат бария переводят в раствор, превратив его в карбонат бария, который затем растворяют в уксусной кислоте.



ГИПСОВАЯ ВОДА (насыщенный раствор CaSO_4) при взаимодействии с ионами бария на холоду вызывает немедленное образование осадка BaSO_4 .

Частные реакции катиона Ca^{2+} .

ОКСАЛАТ АММОНИЯ $(\text{NH}_4)_2\text{C}_2\text{O}_4$ образует с катионом Ca^{2+} белый кристаллический осадок



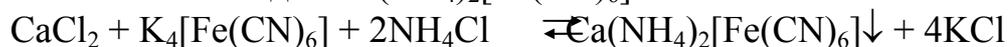
Условия протекания реакции:

1. Осаждение вначале проводят при $\text{pH}=5-6$, а затем значение pH повышают до 7-8.

2. Катионы Ba^{2+} и Sr^{2+} мешают проведению реакции.

Проведение опыта: к 3 каплям раствора соли кальция добавить 1 каплю раствора уксусной кислоты, 3 капли раствора оксалата аммония и 1-2 капли раствора аммиака. Образуется белый кристаллический осадок, не растворимый в уксусной кислоте (в отличие от оксалатов бария и стронция, которые незначительно в ней растворяются).

ФЕРРОЦИАНИД КАЛИЯ $\text{K}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6]$ образует с ионами Ca^{2+} белый кристаллический осадок $\text{Ca}(\text{NH}_4)_2[\text{Fe}(\text{CN})_6]$:



Условия протекания реакции:

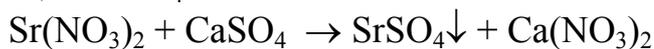
1. Реакцию проводят при $\text{pH}=9$ в присутствии аммонийной буферной смеси.

2. Ион Ba^{2+} мешает проведению реакции, так как тоже образует осадок с ферроцианидом калия.

Проведение опыта: к 3 каплям раствора соли кальция добавить по 1 капле растворов NH_4Cl и NH_4OH , нагреть и по каплям добавить насыщенный раствор $\text{K}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6]$. Образуется белый кристаллический осадок, не растворимый в уксусной кислоте. Эта реакция дает возможность обнаружить ионы Ca^{2+} в присутствии ионов Sr^{2+} , которые не образуют осадка с $\text{K}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6]$.

Частные реакции катиона Sr^{2+} .

ГИПСОВАЯ ВОДА образует с ионами стронция осадок сульфата стронция SrSO_4 :



Условия протекания реакции:

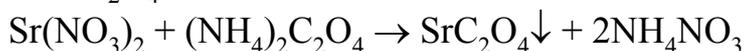
1. Отсутствие катионов Ba^{2+} , а также катионов, которые образуют труднорастворимые осадки с ионом SO_4^{2-} .

2. Нагревание ускоряет образование осадка.

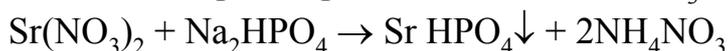
3. Осадок SrSO_4 появляется не сразу, поэтому смеси следует дать постоять 10-15 минут.

Проведение опыта: к 4 каплям раствора нитрата стронция добавить 5-6 капель гипсовой воды, нагреть на водяной бане и наблюдать образование осадка.

ОКСАЛАТ АММОНИЯ $(\text{NH}_4)_2\text{C}_2\text{O}_4$ образует с катионом Sr^{2+} белый осадок SrC_2O_4 :



ГИДРОФОСФАТ НАТРИЯ Na_2HPO_4 при pH=5-6 образует с ионами стронция осадок, растворяющийся в HCl , HNO_3 , CH_3COOH :



Работа № 3. Анализ смеси катионов I-III аналитических групп

Анализ смеси проводят при помощи систематического метода. Отдельные ионы, выделенные из смеси в ходе анализа, обнаруживают при помощи характерных реакций, изученных в предыдущей работе.

Исследуемый раствор, содержащий смесь катионов трёх групп, может быть с осадком и без него. Осадок может содержать хлориды свинца, ртути (I), сульфаты бария, стронция, кальция.

Если анализируемая смесь содержит осадок, то для анализа берут пробу, предварительно хорошо её перемешав.

Рассмотрим схему анализа раствора без осадка.

1. Предварительные испытания

Обнаружение ионов NH_4^+

К 5 каплям исследуемого раствора добавить 5 капель 2н NaOH , нагреть и обнаружить наличие аммиака по запаху или изменению цвета индикаторной бумаги.

2. Отделение катионов II и III групп от катионов I группы.

К 10-15 каплям исследуемого раствора добавить по каплям 2н раствор HCl и 2н раствор H_2SO_4 (после добавления каждого реагента отметить факт образования или отсутствия осадка и сделать соответствующие выводы о возможности присутствия катионов II и III групп). Через 10-15 минут оса-

док отделить центрифугированием, промыть водой, содержащей несколько капель 2н раствора HCl (для понижения растворимости PbCl₂).

Осадок 1	Раствор 1
Hg ₂ Cl ₂ , PbCl ₂ , PbSO ₄ , BaSO ₄ , SrSO ₄ .	Катионы I аналитической группы; ионы Ca ²⁺ .

3. *Отделение ионов Pb²⁺.*

К осадку 1 добавить небольшое количество дистиллированной воды, нагреть почти до кипения, центрифугировать. В раствор переходит PbCl₂.

Осадок 2.	Раствор 2.
Hg ₂ Cl ₂ , PbSO ₄ , BaSO ₄ , SrSO ₄ .	Ионы Pb ²⁺ обнаружить действием KI.

4. *Удаление ионов PbSO₄ из осадка 2.*

К осадку 2 добавить несколько капель 30%-го раствора ацетата аммония CH₃COONH₄ и нагреть почти до кипения. Центрифугировать.

Осадок 3.	Раствор 3.
Hg ₂ Cl ₂ , BaSO ₄ , SrSO ₄ .	Растворимая соль Pb ²⁺ - проверить нали- чие Pb ²⁺ в растворе действием KI.

5. *Обнаружение ионов [Hg₂]²⁺.*

Осадок 3 обработать концентрированным водным раствором аммиака и хорошо перемешать. При наличии [Hg₂]²⁺ осадок чернеет.

Осадок 4.	Раствор 4.
Hg + HgNH ₂ Cl; BaSO ₄ , SrSO ₄ .	(не исследуют)

6. *Отделение Hg + HgNH₂Cl.*

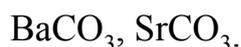
Осадок 4 поместить в фарфоровую чашку, добавить 5-7 капель бромной воды, нагреть и кипятить до исчезновения черных частиц, отделить осадок центрифугированием.

Осадок 5.	Раствор 5.
BaSO ₄ , SrSO ₄ .	(не исследуют)

7. *Перевод BaSO₄ и SrSO₄ в BaCO₃ и SrCO₃.*

Осадок 5 поместить в фарфоровую чашку, добавить 20 капель насыщенного раствора Na₂CO₃ и кипятить несколько минут, хорошо перемешивая. Раствор с осадком центрифугировать, центрифугат отбросить, а осадок обработать снова раствором Na₂CO₃ и прокипятить. Повторив эту операцию 2-3 раза, осадок тщательно промыть горячей водой и центрифугировать.

Осадок 6.	Раствор 6.
-----------	------------



(не исследуют)

К осадку 6 добавить 3-5 капель 2н раствора CH_3COOH , нагреть, центрифугировать.

Осадок 7.

Не растворившийся осадок $\text{BaSO}_4 \rightarrow$
отбросить, не анализировать.

Раствор 7.

$\text{Ba}^{2+}, \text{Sr}^{2+}$

8. *Обнаружение ионов Ba^{2+} .*

Сначала в отдельной порции раствора 7 обнаруживают Ba^{2+} действием K_2CrO_4 (или $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$) в присутствии CH_3COONa .

Если Ba^{2+} присутствует, его необходимо удалить из оставшегося раствора 7 прежде, чем обнаруживать в нем ионы Sr^{2+} , т.к. Ba^{2+} мешает проведению характерных реакций на ион Sr^{2+} .

Для удаления Ba^{2+} к раствору 7 прибавить CH_3COONa до $\text{pH} \approx 4-5$, затем по каплям добавлять $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ до тех пор, пока жидкость над осадком не окрасится в оранжево-желтый цвет (избыток осадителя). При этом ионы Ba^{2+} полностью осаждены. Раствор с осадком отцентрифугировать.

Осадок 8.

$\text{BaCrO}_4 \downarrow$ - отбрасывают.

Раствор 8.

Ионы Sr^{2+}

9. *Обнаружение ионов Sr^{2+} .*

Для обнаружения ионов Sr^{2+} необходимо прежде всего удалить избыток осадителя ($\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$). Для этого раствор 8 необходимо нагреть почти до кипения, добавить по каплям бн водный раствор аммиака до щелочной реакции (до перехода оранжевой окраски раствора в желтую). К горячему раствору прибавить 3-4 капли раствора гидрофосфата аммония $(\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4$, нагреть почти до кипения, перемешать, центрифугировать. Центрифугат отбросить, а осадок фосфата стронция $\text{Sr}_3(\text{PO}_4)_2$ промыть теплой водой до тех пор, пока промывные воды не станут бесцветными.

Осадок $\text{Sr}_3(\text{PO}_4)_2$ растворить в 2н CH_3COOH . К 1-2 каплям полученного раствора прибавить 2-3 капли раствора $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$, нагреть. При наличии в растворе Sr^{2+} образуется белый осадок SrSO_4 .

10. *Отделение ионов Ca^{2+} .*

К раствору 1 добавить этиловый спирт (50% от объема исследуемого раствора), слегка нагреть и дать постоять, центрифугировать.

Осадок 9.

$\text{CaSO}_4 \downarrow$.

Раствор 9.

Катионы I аналитической группы.

11. *Удаление ионов NH_4^+ .*

Если в исследуемом растворе присутствуют ионы NH_4^+ (см. пункт 1), то перед обнаружением ионов Na^+ и K^+ их необходимо удалить. Для этого 10 капель раствора 9 поместить в фарфоровую чашечку и выпарить досуха, остаток прокалить до полного удаления солей аммония (до прекращения выделения белого дыма). К полученному остатку добавить несколько капель воды и CH_3COOH . Получают раствор 10.

Раствор 10.
Ионы Na^+ , K^+ .

В отдельных порциях раствора 10 обнаружить ионы Na^+ (действием KH_2SbO_4) и K^+ (действием $\text{Na}_3[\text{Co}(\text{NO}_2)_6]$).

По результатам работы сделать вывод о качественном составе анализируемого раствора.

ХРОМАТОГРАФИЧЕСКИЕ МЕТОДЫ В КАЧЕСТВЕННОМ АНАЛИЗЕ

Хроматографический метод анализа основан на избирательном поглощении (адсорбции) отдельных компонентов анализируемой смеси различными адсорбентами.

Адсорбентами называют твердые или жидкие вещества, на поверхности которых происходит поглощение адсорбируемых веществ (сорбатов).

Компоненты анализируемой смеси по-разному распределяются между двумя фазами – **неподвижной** (НФ) и **подвижной** (ПФ) в соответствии с их свойствами (адсорбируемостью, растворимостью и т.д.). Устанавливается динамическое равновесие, вследствие чего молекулы разделяемой смеси часть времени находятся в НФ, а часть – в ПФ. Вдоль хроматографической системы движутся только те молекулы, которые находятся в ПФ. Разные вещества обладают различным сродством к подвижной и непод-

вижной фазам. Вещество, сильнее взаимодействующее с НФ, будет медленнее двигаться через хроматографическую систему по сравнению с веществом, слабее взаимодействующим с этой фазой.

Таким образом, хроматографию можно определить как процесс, основанный на многократном повторении процессов сорбции (поглощения) и десорбции (процесс, обратный сорбции) вещества при перемещении его в потоке подвижной фазы вдоль неподвижного сорбента.

После разделения веществ, входящих в состав анализируемой смеси, на сорбенте образуется так называемая хроматограмма, состоящая из перекрывающихся зон сорбируемых веществ. Для того, чтобы зоны были более четко разграничены, полученную хроматограмму промывают чистым растворителем, в котором были растворены разделяемые вещества. Если полученные хроматограммы бесцветны, обнаружение ионов в хроматограмме достигают её проявлением, т.е. обрабатывают раствором реагента, дающего характерную окраску с отдельными компонентами смеси.

В аналитической химии хроматографический метод используется для решения следующих задач:

- разделения сложных смесей на отдельные компоненты;
- разделения веществ, близких по физико-химическим свойствам;
- селективного извлечения веществ из сложных смесей;
- очистки веществ от посторонних примесей;
- концентрирования веществ из сильно разбавленных растворов;
- качественного и количественного анализа исследуемого вещества и

т.д.

Хроматографические методы классифицируют по следующим признакам:

1) по агрегатному состоянию подвижной и неподвижной фаз: газовая (ПФ – газ; НФ – твердая) и жидкостная (ПФ – жидкость, НФ – жидкость). Существуют и промежуточные варианты – газо-жидкостная (ПФ – газ, НФ – жидкость), жидкостно-адсорбционная (ПФ – жидкость, НФ – твердая) и др.

2) по способу перемещения сорбатов вдоль слоя сорбента: элюентный (проявительный), фронтальный и вытеснительный методы;

3) по механизму процесса, лежащего в основе разделения: адсорбционная, распределительная, ионообменная и осадочная;

4) по способу осуществления процесса: колоночная и плоскостная (бумажная и тонкослойная).

Различные варианты хроматографии с успехом применяют в биохимических анализах для разделения аминокислот, пептидов, алкалоидов, стероидов; для выделения и разделения растительных и животных пигментов (каротин моркови, желток куриного яйца, лепестки одуванчиков и т.д.); в анализе пищевых продуктов, почв, воды, воздуха и других объектов.

Рассмотрим хроматографические методы, классифицируемые по механизму разделения, и остановимся подробнее на тех из них, которые в основном применяются для разделения и качественного анализа неорганических ионов.

1. **Адсорбционная хроматография** основана на избирательной адсорбции отдельных компонентов анализируемой смеси соответствующими адсорбентами. Поскольку хроматографируемые вещества имеют различную сорбируемость, смесь их разделяется на компоненты.

Наиболее типичные адсорбенты: силикагель (SiO_2), окись алюминия (Al_2O_3), CaCO_3 , пористые полимеры и т.д. Все адсорбенты специальным образом готовятся к работе. Адсорбционную хроматографию можно проводить в колонке или на плоскости (на бумаге или в тонком слое на пластинках).

Работа № 4. Разделение чернил методом тонкослойной и бумажной хроматографии

Реактивы и оборудование.

1. Чашка Петри.
2. Яичная скорлупа.
3. Хроматографическая или газетная бумага.
4. Черный фломастер.

Берут кусочек белой яичной скорлупы (приблизительно 1×2 см), освобождают его от пленок, если они остались, и тонким черным фломастером проводят небольшую черточку на расстоянии 1-2 см от края. Затем в чашку Петри наливают воду, опускают этот край скорлупы в воду так, чтобы черточка была параллельна поверхности, однако с ней не соприкасалась, и начинают наблюдение.

Жидкость начнет подниматься по скорлупе, достигнет черты и двинется дальше. Черная полоска, двигаясь вверх, начнет разделяться на две (голубую и красную) полосы, ползущие по скорлупе с разной скоростью. Дают им полностью разделиться и затем высушивают скорлупу. Подобным образом можно разделить чернила и других цветов.

Чернила от фломастера можно разделить не только на скорлупе, но и на кусочке хроматографической или газетной бумаги. Если проводить разделение на газетной бумаге, то её необходимо брать с поля листа, где не печатается текст. На небольшом кусочке бумаги рисуют фломастером кружок диаметром 4-5 мм, смачивают заостренную спичку водой и прикасаются к центру кружка. Вода, впитываясь в бумагу, начнет распределяться во все стороны, и красители разделятся.

Необходимо периодически смачивать спичку водой, чтобы в центр пятна непрерывно поступал растворитель. Когда пятно воды достигнет размера около 20 мм в диаметре, хроматограмма, состоящая из двух разноцветных концентрических кругов, будет готова. Роль сорбента в этом опыте играет целлюлоза, из которой в основном состоит газетная бумага.

2. Распределительная хроматография

Распределительная хроматография основана на явлении распределения растворённых веществ между двумя несмешивающимися фазами. При этом разделение веществ осуществляется вследствие различия в коэффициентах распределения компонентов смеси между обеими фазами. Различие коэффициентов распределения определяет неодинаковую скорость движения компонентов смеси, поэтому в конечном итоге образуется хроматограмма, состоящая из отдельных зон компонентов смеси. Неподвижный растворитель удерживается носителем, подвижный – передвигается вдоль носителя. В качестве носителя в распределительной хроматографии используют вещества, инертные по отношению к хроматографируемым веществам и подвижному растворителю, но имеющие определенное сродство с неподвижным растворителем. Распределительные хроматограммы так же, как и адсорбционные, ионообменные и осадочные, получают либо в колонках, либо на бумаге, либо в тонком слое адсорбента.

Чаще всего в качественном анализе неорганических веществ используют метод бумажной распределительной хроматографии.

В этом варианте распределительной хроматографии в качестве неподвижного инертного носителя используют фильтровальную бумагу. Она удерживает в порах молекулы воды (неподвижный растворитель), сорбируя их из воздуха. Компоненты разделяемой смеси при обработке хроматограммы на бумаге растворителем, образующим подвижную фазу, перемещаются с различной скоростью по капиллярам бумаги вследствие различия в их коэффициентах распределения между подвижной и неподвижной фазами. Таким образом происходит разделение смеси. Смещение зоны, содержащей определенный компонент смеси, характеризуется коэффициентом разделения R_f :

$$R_f = \frac{X}{X_f}$$

где X – величина смещения зоны компонента; X_f – величина смещения фронта растворителя

Коэффициенты R_f разделяемых компонентов должны быть не очень большими и не очень маленькими. При больших величинах вещества не успевают разделиться, при малых – процесс разделения происходит слишком медленно.

Работа № 5. Определение Fe^{3+} в пищевых продуктах

Реактивы и оборудование.

1. Анализируемые вещества (мёд, шоколад, яблоко, молоко, гречневая крупа).
2. Раствор хлорида железа (III) FeCl_3 (1-5%-ный).
3. Смесь растворителей: этанол – соляная кислота (1:4).
4. Проявитель – $\text{K}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6]$ (10%-ный).
5. Капилляр.
6. Хроматографическая бумага.
7. Хроматографическая камера.

Подготовка пробы для анализа и нанесение образца на хроматографическую бумагу.

Для обнаружения ионов Fe^{3+} в молоке 50 мл его упаривают до объёма 5-10 мл.

Мёд и шоколад берут на кончике ножа и растворяют в 2 мл воды.

1 чайную ложку гречневой крупы растирают в ступке, кипятят с 10 мл воды, фильтруют. Упаривают до объёма 2 мл.

Готовят полоску хроматографической бумаги шириной 5-6 см и длиной, соответствующей высоте камеры, в которой проводится хроматографирование. Графитовым карандашом на расстоянии 3-4 см от края отмечают линию старта (начальную точку развития хроматограммы). На линию старта капилляром наносят в качестве "свидетеля" раствор хлорида железа (III) так, чтобы диаметр пятна был не более 5 мм. Чем меньше размер капли, тем более четкой получается хроматограмма. На эту же стартовую линию на расстоянии 2-3 см наносят другим капилляром сок или раствор исследуемого продукта так, чтобы диаметр пятна был также не более 5 мм. Для большего концентрирования ионов Fe^{3+} пробу наносят несколько раз в одно и то же место, предварительно подсушив пятно, нанесенное ранее.

Получение хроматограммы.

Хроматографическую бумагу с нанесёнными пробами осторожно опускают в камеру со смесью растворителей, состоящей из этанола и разбавленной вдвое соляной кислотой в соотношении 1:4. Расстояние от поверхности растворителя до места нанесения капель исследуемого раствора должно составлять 2-3 см. Бумагу закрепляют в камере и герметично закрывают крышкой. Через час ее достают и просушивают.

Проявление хроматограммы.

Ионы Fe^{3+} обнаруживают, опрыскивая из пульверизатора полоску бумаги раствором $\text{K}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6]$. Появляется синее окрашивание – образование берлинской лазури.

В заключение делается вывод о наличии ионов Fe^{3+} в исследуемых продуктах.

3. Осадочная хроматография

В осадочной хроматографии используют химические реакции взаимодействия хроматографируемых веществ с осадителем. Разделение веществ происходит здесь вследствие различия в растворимости образующихся малорастворимых осадков.

Во время формирования осадочной хроматограммы происходит многократное повторение элементарного акта – процесса образования и растворения осадков. Многократность элементарного акта определяется различием в растворимости образующихся осадков, а также возможностью их закрепления в месте образования. Если закрепления осадков не произойдет – формирование хроматограммы будет невозможно.

Чем сильнее различаются осадки по своей растворимости, тем лучше происходит разделение их на хроматограмме. В аналитической химии считается, что разделение веществ является полным в том случае, если выпадение более растворимого осадка начинает происходить тогда, когда концентрация иона, образующего менее растворимый осадок, не превышает 0,1% его первоначальной концентрации.

Осадочные хроматограммы с течением времени часто изменяются за счет так называемых "вторичных явлений", которые выражаются увеличением зон, образованием в нижней части хроматограммы более интенсивно окрашенной зоны и т.д. Эти явления вызваны старением осадков, сползанием их под действием силы тяжести, образованием комплексных соединений и другими причинами. Поэтому изучение осадочных хроматограмм проводят через 3-5 минут после их образования.

Для получения осадочных хроматограмм на бумаге фильтровальную бумагу "синяя лента" предварительно пропитывают раствором осадителя, погружая её в раствор соответствующего вещества. Через 3-5 минут бумагу вынимают из раствора и сушат на воздухе в висячем положении, затем наносят исследуемый раствор. Если осадитель неустойчив, его наносят на бумагу непосредственно перед хроматографированием исследуемой смеси. Исследуемый раствор наносят в этом случае на бумагу сразу же после полного впитывания осадителя, без предварительного высушивания.

По мере впитывания исследуемой смеси образуется хроматограмма, осадки в которой представлены в виде колец, располагающихся от центра к периферии по мере увеличения их растворимости. Улучшения разделения зон можно достигнуть промыванием их водой или чистым растворителем. Для этого в центр первичной хроматограммы вносят несколько капель растворителя. Каждую каплю вносят только после того, как впитается предыдущая. Окончательный размер пятна достигает 50-60 мм в диаметре. Промывание первичной хроматограммы необходимо, так как зоны осаждения в ней не достигают окончательных размеров и разделение осадков не бывает полным. После промывания улучшается зональное размещение осадков без нарушения последовательности их первоначального расположения.

Если полученная хроматограмма бесцветна, её проявляют, обрабатывая раствором соответствующих реагентов.

Работа №6. Разделение и определение катионов $[\text{Hg}_2]^{2+}$, Hg^{2+} и Pb^{2+} методом бумажной осадочной хроматографии

Реактивы и оборудование.

1. Раствор иодида калия KI (5%-ный).
2. Растворы катионов $[\text{Hg}_2]^{2+}$, Hg^{2+} , Pb^{2+} .
3. Капилляры.
4. Хроматографическая бумага.

Подготовка к хроматографированию бумаги.

Фильтровальную бумагу разрезают на квадраты размером 6х6 см. Затем пропитывают 5%-ным раствором иодида калия, погружая её на 2-3 минуты в данный раствор. После чего бумагу вынимают, дают возможность стечь избытку раствора осадителя и высушивают на воздухе.

Получение осадочной хроматограммы.

В центр бумажного квадрата капилляром наносят каплю одного из исследуемых растворов. После впитывания первой капли в то же место наносят последовательно таким же образом по капле каждого из оставшихся исследуемых растворов. Полученную хроматограмму промывают 2-3 каплями дистиллированной воды, нанося капилляром каждую последующую каплю после впитывания предыдущей. Промывание повторяют до тех пор, пока размер зоны не увеличится в 2-3 раза. При промывании хроматограммы чередование зон не нарушается, увеличивается лишь ширина каждой зоны и границы их становятся более отчетливыми. Хроматограмму подсушивают.

Катионы $[\text{Hg}_2]^{2+}$, Hg^{2+} и Pb^{2+} образуют с иодидом калия окрашенные осадки разного цвета и разной растворимости. Поэтому нет необходимости проявлять первичную хроматограмму.

Первичная хроматограмма этих катионов имеет следующий вид: в центре – тёмно-зелёное пятно иодида ртути (I) – зона Hg_2I_2 , окаймлённое оранжево-красной полоской иодида ртути (II) – зона HgI_2 и далее – жёлтое кольцо иодида свинца – зона PbI_2 .

Работа №7. Разделение и определение катионов шестой аналитической группы методом бумажной осадочной хроматографии

Реактивы и оборудование.

1. Раствор силиката натрия Na_2SiO_3 (4%-ный).
2. Нитраты меди (II), кобальта и никеля.
3. Раствор гидроксида аммония NH_4OH (10%-ный).
4. Спиртовой раствор рубеоноводородной кислоты.

5. Хроматографическая бумага.

6. Капилляры.

Осадочные хроматограммы на бумаге для смеси Cu^{2+} , Co^{2+} , Ni^{2+} получают, используя в качестве осадителя силикат – ион.

Подготовка к хроматографированию бумаги.

Фильтровальную бумагу размером 6х6 см пропитывают 4%-ным водным раствором силиката натрия, дают возможность стечь избытку раствора осадителя и высушивают на воздухе в вертикальном положении.

Получение осадочной хроматограммы.

Анализируемую смесь азотнокислых солей Cu^{2+} , Co^{2+} и Ni^{2+} наносят капилляром в центр подготовленной бумаги в количестве 2-3 капель. Капли наносят только после полного впитывания предыдущих. Полученную первичную хроматограмму промывают несколькими каплями дистиллированной воды из капилляра. Происходит довольно чёткое разделение компонентов смеси, однако зоны имеют бледную окраску. Для увеличения интенсивности окраски первичную хроматограмму проявляют.

Проявление хроматограммы.

Первичную хроматограмму обрабатывают 3-5 каплями 10%-го раствора NH_4OH (или выдерживают некоторое время в сосуде над концентрированным раствором NH_4OH) и проявляют раствором рубеоноводородной кислоты, опрыскивая хроматограмму из пульверизатора.

На хроматограмме после проявления наблюдаются следующие зоны:

Cu^{2+} - оливково-зеленая;

Co^{2+} - желтая;

Ni^{2+} - синяя.

КОЛИЧЕСТВЕННЫЙ АНАЛИЗ

Количественный анализ дает возможность судить о свойствах исследуемых веществ, чего нельзя сделать по результатам качественного анализа.

Методы количественного анализа в зависимости от принципа, положенного в основу, делят также как в качественном анализе на химические, физические и физико-химические.

При использовании химических методов для количественных определений чаще всего применяют титриметрический (объёмный) анализ вследствие его простоты и удобства.

Титриметрический анализ – это метод количественного анализа, основанный на точном измерении объёма реагента с точно известной концентрацией, затраченного на реакцию с определяемым веществом.

Раствор реагента с точно известной концентрацией называют стандартным, рабочим или титрованным раствором.

Для точного измерения объема израсходованного реагента (титранта) используют бюретки. В титриметрическом анализе в качестве мерных сосудов используют также пипетки различной ёмкости и мерные колбы.

Титрование проводят обычно, добавляя небольшими порциями раствор реагента с известной концентрацией к анализируемому веществу до тех пор, пока количества реагирующих веществ не станут эквивалентными, т.е. пока реакция не закончится. Момент титрования, при котором количество добавленного титранта химически эквивалентно количеству определяемого вещества, называют **точкой эквивалентности**. Точное установление точки эквивалентности является основной задачей при титровании.

На практике фиксируют не точку эквивалентности, а конечную точку титрования (КТТ), т.е. ту точку, в которой практически наблюдается изменение какого-либо физического свойства изучаемой системы в процессе титрования.

Конечную точку титрования можно установить различными способами. В химических методах анализа её фиксируют либо **безиндикаторным** способом – в том случае, когда раствор титранта (или анализируемое вещество) резко изменяет свою окраску при переходе через точку эквивалентности; либо **индикаторным** способом – по изменению окраски введенного в систему индикатора.

В физико-химических методах КТТ определяют с помощью различных приборов по резкому изменению измеряемого физического параметра титруемой системы – рН, электродного потенциала, электропроводности и т.д.

Методы титриметрического анализа можно классифицировать *по характеру химической реакции, лежащей в основе определения* и *по способу титрования*.

По характеру химической реакции, лежащей в основе определения, методы делят на четыре группы:

1. Кислотно-основного титрования (нейтрализации).
2. Окисления-восстановления (редоксиметрии).
3. Осаждения.
4. Комплексообразования.

По способу титрования различают:

Метод прямого титрования – определяемое вещество непосредственно титруют раствором реагента (или наоборот).

Метод обратного титрования (титрование по остатку) – к анализируемому веществу добавляют точно измеренный избыток стандартного раствора реагента и не вошедшую в реакцию часть этого избытка оттитровывают другим реагентом. Находят количество эквивалентов двух использованных реагентов и по их разности определяют, сколько эквивалентов первого реагента вступило в реакцию с анализируемым веществом. Этот

способ титрования применяют в тех случаях, когда основная реакция протекает не очень быстро или когда нет подходящего индикатора.

Метод замещения – к анализируемому веществу добавляют вещество, реагирующее с ним, а затем один из продуктов взаимодействия оттитровывают стандартным раствором реагента. Метод замещения используется в тех случаях, когда трудно определить точку эквивалентности (например, при работе с неустойчивыми веществами), или когда определяемое вещество не взаимодействует непосредственно с реагентом либо реагирует с ним в нестехиометрических соотношениях и т.д.

При проведении анализов, а также при определении концентрации рабочих растворов, титрование можно осуществлять *методом пипетирования* или *методом отдельной навески*.

При титровании *методом пипетирования* навеску анализируемого вещества растворяют в мерной колбе, разбавляют раствор до метки дистиллированной водой и тщательно перемешивают. Пипеткой отбирают определенную часть приготовленного раствора (аликвоту) и титруют её.

При титровании *методом отдельной навески* в колбу для титрования помещают точную навеску вещества, растворяют её в произвольном объёме дистиллированной воды и титруют весь полученный раствор.

Метод отдельной навески, при котором объём измеряют только один раз (бюреткой), даёт более воспроизводимые результаты, чем метод пипетирования, при котором объём измеряют три раза (мерной колбой, пипеткой и бюреткой). Однако метод пипетирования требует меньшей затраты времени, вследствие уменьшения количества взвешиваний.

РАСЧЕТЫ В ТИТРИМЕТРИЧЕСКОМ АНАЛИЗЕ

Для выражения концентрации растворов в титриметрическом анализе пользуются понятиями «нормальность» и «титр».

Нормальность или *нормальная концентрация* раствора (N или C_N) показывает, сколько молей эквивалентов содержится в 1 литре раствора.

$$N = \frac{n}{v} = \frac{a}{M_{\text{э}} \cdot v} \quad (\text{моль-экв/л}), \quad (1)$$

где n - число молей эквивалентов;

v - объём раствора (л);

$M_{\text{э}}$ - молярная масса эквивалента;

a - навеска вещества (г);

N - нормальная концентрация раствора (моль-экв/л).

Титр раствора (T) показывает, сколько граммов вещества содержится в 1 мл раствора.

$$T = \frac{a}{v} \quad (\text{г/мл}) \quad (2),$$

где a - навеска вещества (г);

v - объём раствора (мл).

Титр связан с нормальностью следующим соотношением:

$$T = \frac{N \cdot M_{\text{Э}}}{1000} \quad (\text{г/мл}). \quad (3)$$

В титриметрическом анализе основным является понятие эквивалентности веществ.

Если вещество А титруется веществом В



то они реагируют в строго определенных количествах, соответствующих их химическим эквивалентам. Количество молей эквивалентов вещества В, пошедшее на титрование, будет равно количеству молей эквивалентов вещества А, взятого для определения

$$n_A = n_B. \quad (4)$$

Выразив количество молей эквивалентов через нормальную концентрацию растворов, получим

$$N_A \cdot V_A = N_B \cdot V_B. \quad (5)$$

или, в общем виде,

$$N_1 \cdot V_1 = N_2 \cdot V_2.$$

Это соотношение представляет собой *закон эквивалентов*, лежащий в основе титриметрического анализа.

Для расчета навески вещества А, взятого для определения, по результатам её титрования стандартным раствором вещества В с нормальностью N_B используем соотношение

$$n_A = n_B.$$

Выразим количество молей эквивалентов вещества А через навеску (массу), а количество молей эквивалентов вещества В через точно известную нормальность раствора и объём, пошедший на титрование

$$n_A = \frac{a_A}{M_{\text{Э}}(A)}; \quad n_B = \frac{N_B \cdot V_B}{1000}$$

Так как количество молей эквивалентов реагирующих веществ равны,
то

$$\frac{a_A}{M_{\text{Э}(A)}} = \frac{N_B \cdot V_B}{1000}.$$

Отсюда

$$a_A = \frac{N_B \cdot V_B \cdot M_{\text{Э}(A)}}{1000}. \quad (6)$$

По результатам титрования рассчитывают количество химически чистого вещества (без примесей), участвующего в реакции.

Если для анализа взята навеска g грамм вещества A , содержащего примеси, то по результатам титрования легко вычислить массовую долю вещества A в навеске:

g грамм вещества составляет 100%;

a грамм вещества составляет $A\%$

$$A = \frac{a \cdot 100}{g} = \frac{N_B \cdot V_B \cdot M_{\text{Э}(A)}}{1000} \cdot \frac{100}{g} \quad (\%).$$

Расчет навески анализируемого вещества по формуле (6) проводят в том случае, если титрование осуществляется по *методу отдельной навески*, т.е. титруется весь объём приготовленного раствора.

При титровании *методом пипетирования*, когда титруется только часть приготовленного раствора, в формуле (6) необходимо учесть разбавление. Тогда

$$a_A = \frac{N_B \cdot V_B \cdot M_{\text{Э}(A)}}{1000} \cdot \frac{V_k}{V_a}, \quad (7)$$

где V_k – объём мерной колбы, в которой готовился анализируемый раствор (мл);

V_a – объём аликвоты (части раствора), взятой из колбы для титрования (мл).

Формулы (6) и (7) используют для расчета навески анализируемого вещества при *прямом титровании* или *титровании методом замещения*.

При определении *методом обратного титрования* к анализируемому веществу А добавляют точно известный избыток вещества В и не вошедшую в реакцию часть вещества В оттитровывают другим титрантом D. Тогда количество молей эквивалентов вещества В, пошедшее на реакцию с веществом А, будет равно

$$n_A = n_B - n_D.$$

Выразив количество молей эквивалентов вещества А через массу, а количество молей эквивалентов веществ В и D через нормальности растворов, и объёмы, пошедшие на титрование, получим:

$$\frac{a_A}{M_{\text{э}(A)}} = \frac{N_B \cdot V_B}{1000} - \frac{N_D \cdot V_D}{1000} = \frac{N_B \cdot V_B - N_D \cdot V_D}{1000}.$$

Отсюда навеска вещества А при титровании всего объёма раствора равна

$$a_A = \frac{(N_B \cdot V_B - N_D \cdot V_D) \cdot M_{\text{э}(A)}}{1000}. \quad (8)$$

Массовая доля вещества А в исходной навеске

$$A = \frac{(N_B \cdot V_B - N_D \cdot V_D) \cdot M_{\text{э}(A)} \cdot 100}{1000 \cdot g} \quad (\%). \quad (9)$$

При *обратном титровании методом пипетирования* с учетом разбавления раствора

$$a_A = \frac{(N_B \cdot V_B - N_D \cdot V_D) \cdot M_{\text{э}(A)} \cdot V_k}{1000 \cdot V_a} \quad (10)$$

и

$$A = \frac{(N_B \cdot V_B - N_D \cdot V_D) \cdot M_{\text{э}(A)} \cdot V_k \cdot 100}{1000 \cdot V_a \cdot g} \quad (\%). \quad (11)$$

ПРИГОТОВЛЕНИЕ СТАНДАРТНЫХ РАСТВОРОВ

Растворы реагентов, используемых при титровании для определения анализируемых веществ, должны иметь точно известную концентрацию. Такие растворы можно приготовить различными способами.

Один из способов – приготовление растворов *по точной навеске*. В этом случае рассчитывают в соответствии с заданной нормальностью навеску вещества по формуле

$$a = \frac{N \cdot V \cdot M_{\text{э}}}{1000} \quad (\text{г})$$

Навеску взвешивают на аналитических весах с точностью до 0,0002 г, помещают в мерную колбу, растворяют в дистиллированной воде, доводят объём раствора водой до метки и тщательно перемешивают.

Зная точную навеску вещества и объём полученного раствора, рассчитывают его нормальность и титр.

Титрованные растворы, приготовленные по точной навеске и сохраняющие постоянной концентрацию, называют *первичными стандартами*.

В качестве первичных стандартов могут быть использованы лишь вещества, отвечающие следующим требованиям:

1. Вещество должно иметь высокую степень чистоты.
2. Состав вещества должен строго соответствовать химической формуле.
3. Вещество должно быть устойчивым при хранении и в твердом виде, и в растворе (титр при хранении раствора не должен изменяться).
4. Желательна возможно большая величина молярной массы эквивалента вещества (для уменьшения ошибок при взвешивании).
5. Реакция стандартного раствора с определяемым веществом должна протекать стехиометрично, быстро и достаточно полно.

Примерами первичных стандартов являются: тетраборат натрия $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$; щавелевая кислота $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, бихромат калия $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$, карбонат натрия Na_2CO_3 и другие вещества. Однако таких веществ, удовлетворяющих всем перечисленным требованиям, достаточно мало.

Поэтому в качестве рабочих растворов при титровании часто приходится применять растворы так называемых *вторичных стандартов*. Вещества, из которых готовят растворы вторичных стандартов, не отвечают требованиям, предъявляемым к первичным стандартам. Например, вещество не может быть получено в чистом виде, либо оно отличается неустойчивостью (вступает во взаимодействие с углекислым газом из воздуха; с примесями, содержащимися в воде; легко теряет кристаллизационную воду и т.д.).

В этом случае готовят раствор вторичного стандарта приблизительно нужной концентрации, а затем его точную концентрацию определяют, титруя его раствором первичного стандарта с точно известной нормальностью.

Примерами вторичных стандартов являются: едкий натр NaOH, соляная кислота HCl, перманганат калия KMnO₄, тиосульфат натрия Na₂S₂O₃ и другие вещества.

Стандартные растворы можно приготовить не только по навеске, но и из фиксаналов.

Фиксанал представляет собой стеклянную запаянную ампулу, содержащую точно определенное количество вещества в сухом виде или в виде раствора. Ампулу разбивают, переносят количественно её содержимое в мерную колбу и доводят объём дистиллированной водой до метки.

МЕТОД КИСЛОТНО-ОСНОВНОГО ТИТРОВАНИЯ (НЕЙТРАЛИЗАЦИИ)

В основе метода кислотно-основного титрования лежит реакция нейтрализации:



Метод применяется для количественного определения сильных и слабых кислот и оснований, а также солей, гидролизующихся в водных растворах.

В качестве рабочих растворов используют чаще всего кислоты HCl и H₂SO₄ и щелочи NaOH и KOH. Эти вещества являются вторичными стандартами, поэтому их титрованные растворы нельзя приготовить, исходя из точной навески. Точную концентрацию их растворов устанавливают с помощью первичных стандартов. При определении нормальности кислот используют чаще всего тетраборат натрия Na₂B₄O₇·10H₂O или безводный карбонат натрия Na₂CO₃.

Для установки нормальности растворов щелочей пользуются щавелевой кислотой H₂C₂O₄·2H₂O или янтарной кислотой H₂C₄H₄O₄.

Реакции нейтрализации не сопровождаются видимыми изменениями, поэтому для фиксирования точки эквивалентности используют индикаторы, изменение окраски которых зависит от изменения pH раствора. Такие **индикаторы** называются **кислотно-основными**. Изменение окраски индикатора происходит не при всяком изменении pH, а лишь внутри определенного интервала значений pH, называемого **интервалом перехода индикатора**. Для каждого индикатора характерен определенный, свойственный только ему интервал перехода, который зависит только от свойств данного индикатора и не зависит от природы реагирующих кислоты и основания. Значение pH, при котором происходит наиболее резкое изменение окраски

индикатора, т.е. заканчивается титрование с данным индикатором, называется *показателем титрования* (pT).

Выбирая индикатор для каждого случая титрования, следует стремиться к тому, чтобы показатель титрования индикатора был как можно ближе к pH в точке эквивалентности.

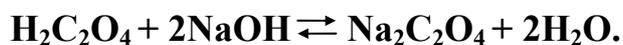
Работа №8. Приготовление титрованного раствора едкого натра (NaOH).

Едкий натр гигроскопичен и легко реагирует с углекислым газом воздуха, поэтому он является вторичным стандартом.

Его раствор готовят сначала приблизительно 0,1н концентрации, а затем устанавливают его точную концентрацию по первичному стандарту. Вода, которую используют для приготовления раствора NaOH, не должна содержать растворённой CO₂, поэтому её предварительно кипятят и в дальнейшем защищают от доступа воздуха.

При установке титра раствора NaOH в качестве первичного стандарта используют щавелевую кислоту H₂C₂O₄·2H₂O. Её раствор готовят из фиксанала или по точной навеске из свежеперекристаллизованной кислоты.

Определение титра рабочего раствора NaOH по щавелевой кислоте основано на реакции



Щавелевая кислота является слабой кислотой ($K_1=5,6 \cdot 10^{-2}$; $K_2=5,4 \cdot 10^{-5}$). В точке эквивалентности образуется соль слабой кислоты и сильного основания (Na₂C₂O₄), которая вследствие гидролиза обуславливает щелочную реакцию раствора. Наиболее удобным индикатором для титрования является фенолфталеин (pT=9).

Ход определения.

В коническую колбу отбирают пипеткой 10 мл 0,1н раствора щавелевой кислоты H₂C₂O₄·2H₂O, прибавляют 2-3 капли фенолфталеина и титруют раствором NaOH. Титрант (NaOH) добавляют небольшими порциями, постоянно перемешивая содержимое колбы круговыми движениями. Появляющаяся при титровании розовая окраска раствора сначала быстро исчезает при перемешивании. Титрование проводят до тех пор, пока розовая окраска не будет сохраняться в течение 1-2 минут.

Титрование повторяют несколько раз до получения трёх сходящихся результатов (отличающихся друг от друга на 0,05 мл). Рассчитывают среднее арифметическое из полученных трёх объёмов NaOH, затраченных на титрование, и, используя это значение, вычисляют нормальность и титр раствора щелочи.

Расчёт.

$$N_{\text{щ}} \cdot V_{\text{щ}} = N_{\text{к}} \cdot V_{\text{к}};$$

$$N_{\text{щ}} = \frac{N_{\text{к}} \cdot V_{\text{к}}}{V_{\text{щ}}};$$

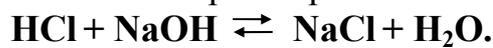
$$T_{\text{щ}} = \frac{N_{\text{щ}} \cdot M_{\text{эщ}}}{1000},$$

где $N_{\text{щ}}$, $N_{\text{к}}$ — нормальная концентрация растворов щёлочи и кислоты (моль-экв/л);
 $V_{\text{щ}}$, $V_{\text{к}}$ — объёмы этих растворов (мл);
 $T_{\text{щ}}$ — титр раствора щёлочи (г/мл);
 $M_{\text{эщ}}$ — молярная масса эквивалента щелочи.

Работа №9. Определение сильных кислот в растворе.

Определение сильных кислот (HCl , H_2SO_4 , HNO_3) в разбавленных растворах проводят путем титрования их рабочим раствором NaOH . В качестве индикатора используют раствор метилового оранжевого, метилового красного или фенолфталеина.

Титрование соляной кислоты HCl раствором NaOH основано на реакции:



Ход определения.

Анализируемый раствор кислоты разбавляют в мерной колбе дистиллированной водой до метки и тщательно перемешивают.

Пипеткой отбирают в коническую колбу 10 мл полученного раствора, добавляют 2–3 капли индикатора и титруют рабочим раствором NaOH до перехода окраски из слабо-розовой в светло-желтую при использовании метилового оранжевого или из бесцветной в слабо-розовую при использовании фенолфталеина. Титрование повторяют три раза, по результатам вычисляют общее количество кислоты в граммах, содержащееся в мерной колбе.

Расчет.

$$a_{\text{кисл}} = \frac{N_{\text{NaOH}} \cdot V_{\text{NaOH}} \cdot M_{\text{э-кисл}}}{1000} \cdot \frac{V_{\text{к}}}{V_{\text{пип}}} \quad (\text{г}),$$

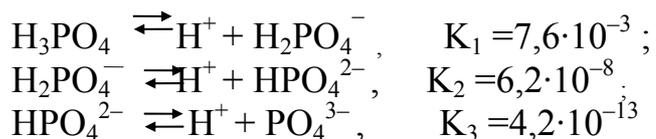
где N_{NaOH} — нормальная концентрация раствора NaOH (моль-экв/л);
 V_{NaOH} — объём NaOH , израсходованный на титрование пробы (мл);
 $V_{\text{к}}$ — объём мерной колбы (мл);

$V_{\text{пип.}}$ — объём пипетки или объём аликвоты раствора кислоты, взятый для титрования (мл);

$M_{\text{э,кисл.}}$ — молярная масса эквивалента кислоты.

Работа №10. Определение ортофосфорной кислоты в растворе

Ортофосфорная кислота H_3PO_4 – слабая многоосновная кислота, диссоциирующая в водном растворе по трем ступеням:



При титровании ортофосфорной кислоты раствором NaOH её нейтрализация протекает по трем ступеням. В первой точке эквивалентности $\text{pH}=4,67$; во второй – $\text{pH}=9,79$; в третьей – $\text{pH}=12,69$.

Таким образом, первая точка эквивалентности лежит вблизи интервала перехода метилового оранжевого ($\text{pH}=3,1-4,4$), вторая – в интервале перехода фенолфталеина ($\text{pH}=8,0-10,0$).

Следовательно, в присутствии метилового оранжевого H_3PO_4 титруется как кислота одноосновная; а с фенолфталеином – как двухосновная.

Непосредственно оттитровать H_3PO_4 как трёхосновную кислоту ни с одним из индикаторов нельзя, вследствие очень малой величины K_3 .

Ход определения.

Анализируемый раствор H_3PO_4 доводят в мерной колбе дистиллированной водой до метки и тщательно перемешивают.

Пипеткой отбирают в коническую колбу 10 мл полученного раствора, добавляют одновременно 1 каплю метилоранжа и 5 капель фенолфталеина. Раствор окрашивается в розовый цвет.

Титруют раствором NaOH до появления желтой окраски. Отмечают по бюретке объём пошедшего на титрование раствора щелочи – $V_{1 \text{ NaOH}}$. Не добавляя щёлочи в бюретку, продолжают титрование до появления оранжевой окраски. Оранжевая окраска раствора получается при смешении жёлтой окраски (цвет щелочной формы метилоранжа) с розовой (цвет щелочной формы фенолфталеина), которая появляется во второй точке эквивалентности при $\text{pH}=10$.

Замечают по бюретке объём раствора щёлочи, пошедший на титрование фосфорной кислоты в присутствии фенолфталеина (от нулевого деления) – $V_{2 \text{ NaOH}}$.

Величина молярной массы эквивалента H_3PO_4 при титровании её щёлочью в присутствии метилового оранжевого равна

$$M_{\text{Э}_1} = \frac{M}{1} = 98 \left(\frac{\text{г}}{\text{моль} - \text{ЭКВ}} \right).$$

При титровании H_3PO_4 раствором NaOH в присутствии фенолфталеина кислота титруется как двухосновная, и молярная масса эквивалента её в этом случае равна

$$M_{\text{Э}_2} = \frac{M}{2} = \frac{98}{2} = 49 \left(\frac{\text{г}}{\text{моль} - \text{ЭКВ}} \right).$$

Титрование повторяют 3 раза, рассчитывают среднее арифметическое по полученным объёмам и определяют количество фосфорной кислоты в граммах, содержащееся в мерной колбе.

Расчёт.

В присутствии метилового оранжевого:

$$a_{\text{H}_3\text{PO}_4} = \frac{N_{\text{NaOH}} \cdot V_{1 \text{ NaOH}} \cdot M_{\text{Э}_1(\text{H}_3\text{PO}_4)} \cdot V_{\text{к}}}{1000 \cdot V_{\text{пип}}} \quad (\text{г}).$$

В присутствии фенолфталеина:

$$a_{\text{H}_3\text{PO}_4} = \frac{N_{\text{NaOH}} \cdot V_{2 \text{ NaOH}} \cdot M_{\text{Э}_2(\text{H}_3\text{PO}_4)} \cdot V_{\text{к}}}{1000 \cdot V_{\text{пип}}} \quad (\text{г}),$$

где	N_{NaOH}	—	нормальная концентрация раствора щёлочи (моль-экв/л);
	$V_{1 \text{ NaOH}}$	—	объём щёлочи, затраченный на титрование H_3PO_4 с метилоранжем (мл);
	$V_{2 \text{ NaOH}}$	—	объём щёлочи, затраченный на титрование H_3PO_4 с фенолфталеином (мл);
	$M_{\text{Э}_1(\text{H}_3\text{PO}_4)}$	—	молярная масса эквивалента H_3PO_4 при титровании с метилоранжем;
	$M_{\text{Э}_2(\text{H}_3\text{PO}_4)}$	—	молярная масса эквивалента H_3PO_4 при титровании с фенолфталеином;
	$V_{\text{к}}$	—	объём мерной колбы (мл);
	$V_{\text{пип}}$	—	объём пипетки или объём аликвоты раствора кислоты, взятый для титрования (мл).

МЕТОДЫ ОКИСЛЕНИЯ-ВОССТАНОВЛЕНИЯ (РЕДОКСИ- МЕТРИЯ)

В основе метода окислительно-восстановительного титрования лежат *реакции окисления-восстановления*.

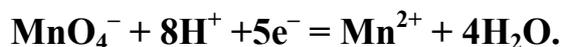
Окислительно-восстановительные методы дают возможность с помощью титрованных растворов окислителей определять различные восстановители и наоборот. В качестве окислителей используют растворы солей железа (III), меди (II), хроматы, бихроматы, перманганаты и т.д. Восстановительными свойствами обладают соли железа (II), олова (II), марганца (II), иодиды, сульфиды, нитриты, различные органические восстановители.

Название методов, в которых используется принцип редоксиметрии, происходит обычно от названия рабочих титрованных растворов: *перманганатометрия, бихроматометрия, йодометрия, броматометрия*.

Точку эквивалентности в методах окисления-восстановления фиксируют либо *безиндикаторным способом*, либо *с помощью индикаторов*, которые сами являются окислителями или восстановителями.

ПЕРМАНГНАТОМЕТРИЯ

В методе перманганатометрии в качестве рабочего раствора применяют перманганат калия KMnO_4 . Перманганат-ион проявляет сильные окислительные свойства, зависящие от pH среды, в которой протекает реакция. В титриметрическом анализе чаще всего используется окисление перманганатом в кислой среде. Реакция восстановления при этом идёт по уравнению:



Нормальный окислительно-восстановительный потенциал пары $\text{MnO}_4^-/\text{Mn}^{2+}$ равен 1.51в.

Так как ион MnO_4^- принимает 5 электронов, то молярная масса эквивалента перманганата калия равна

$$M_{\text{Э KMnO}_4} = \frac{M}{5} = \frac{158}{5} = 31,6 \quad \left(\frac{\text{г}}{\text{моль} - \text{экв}} \right)$$

температуре её скорость невысока, если она не катализируется ионами марганца (II). Для ускорения образования Mn^{2+} раствор щавелевой кислоты подогревают. В начале титрования для обесцвечивания горячего раствора щавелевой кислоты требуется несколько секунд. Затем, когда концентрация Mn^{2+} становится значительной, обесцвечивание происходит быстро вследствие автокатализа.

Ход определения.

В колбу для титрования отбирают пипеткой 10 мл стандартного раствора щавелевой кислоты, прибавляют 10 мл 2н раствора H_2SO_4 и нагревают жидкость до $60-70^\circ C$ (не кипятят, так как при кипячении щавелевая кислота разлагается). К горячему раствору добавляют по каплям из бюретки раствор $KMnO_4$ и тщательно перемешивают. Каждую следующую каплю прибавляют только после того, как исчезнет окраска от предыдущей капли. По мере накопления в растворе ионов Mn^{2+} обесцвечивание $KMnO_4$ ускоряется. Титрование заканчивают, когда одна избыточная капля перманганата окрасит весь раствор в исчезающий в течение 1-2 минут розовый цвет.

Точное титрование проводят не менее трёх раз. Из сходящихся результатов берут среднее значение объёма $KMnO_4$, пошедшего на титрование, по которому рассчитывают нормальность и титр раствора перманганата.

Расчёт

$$N_{KMnO_4} \cdot V_{KMnO_4} = N_{H_2C_2O_4 \cdot 2H_2O} \cdot V_{H_2C_2O_4 \cdot 2H_2O};$$

$$N_{KMnO_4} = \frac{N_{H_2C_2O_4 \cdot 2H_2O} \cdot V_{H_2C_2O_4 \cdot 2H_2O}}{V_{KMnO_4}};$$

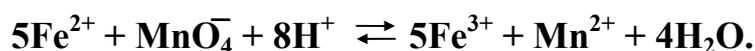
$$T_{KMnO_4} = \frac{N_{KMnO_4} \cdot M_{ЭКМnO_4}}{1000},$$

- где N_{KMnO_4} — нормальная концентрация раствора перманганата;
 $N_{H_2C_2O_4 \cdot 2H_2O}$ — нормальная концентрация раствора щавелевой кислоты;
 $V_{H_2C_2O_4 \cdot 2H_2O}$ — объём раствора щавелевой кислоты (объём пипетки) (мл);
 V_{KMnO_4} — объём раствора перманганата, пошедший на титрование (мл);

T_{KMnO_4}	—	титр раствора перманганата (г/мл);
$M_{\text{Э KMnO}_4}$	—	молярная масса эквивалента перманганата (г/моль-экв).

Работа №12. Определение железа в растворе соли Мора

Содержание железа в растворе соли Мора $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4 \cdot \text{FeSO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ можно определить методом перманганатометрии. При этом происходит реакция окисления ионов железа перманганат-ионами в присутствии серной кислоты:



Ход определения.

Анализируемый раствор соли Мора разбавляют в мерной колбе до метки дистиллированной водой и тщательно перемешивают. В колбу для титрования отбирают пипеткой 10 мл полученного раствора, подкисляют 10 мл 2н серной кислотой и титруют на холоде раствором KMnO_4 до появления бледно-розовой окраски от одной избыточной капли перманганата. Титрование повторяют не менее 3 раз, из полученных результатов берут среднее значение объёма KMnO_4 , по которому рассчитывают содержание железа в граммах в анализируемом растворе соли Мора.

Расчёт

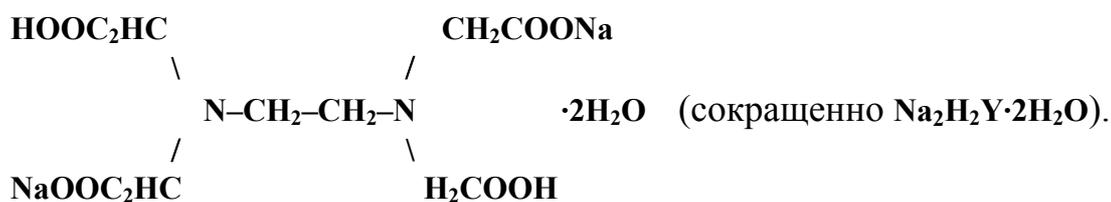
$$a_{\text{Fe}} = \frac{N_{\text{KMnO}_4} \cdot V_{\text{KMnO}_4} \cdot M_{\text{ЭFe}}}{1000} \cdot \frac{V_{\text{к}}}{V_{\text{пип}}} \quad (\text{г}),$$

- где N_{KMnO_4} — нормальная концентрация раствора KMnO_4 (моль-экв/л);
- V_{KMnO_4} — объём KMnO_4 , затраченный на титрование (мл);
- $M_{\text{ЭFe}}$ — молярная масса эквивалента железа (г/моль-экв);
- $V_{\text{к}}$ — объём мерной колбы (мл);
- $V_{\text{пип}}$ — объём раствора соли Мора, взятого на титрование (объём пипетки) (мл).

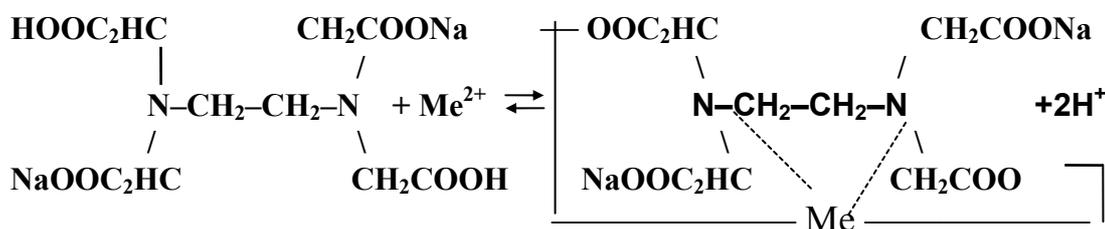
КОМПЛЕКСОНОМЕТРИЧЕСКОЕ ТИТРОВАНИЕ

Титриметрические методы, основанные на реакциях комплексообразования называют *комплексометрическими*. В качестве комплексообразователей в аналитической химии наиболее широко используют аминополикарбоновые кислоты и их соли, получившие название комплексонов. Комплексоны образуют почти со всеми ионами металлов достаточно прочные и в тоже время хорошо растворимые комплексные соединения строго определенного состава (с соотношением ионов металла к лиганду 1:1).

Для определения металлов чаще всего применяют двунариевую соль этилендиаминтетрауксусной кислоты (ЭДТА), которую называют трилоном Б или комплексоном III:



При взаимодействии с трилоном Б ионы металла замещают атомы водорода карбоксильных групп – COOH, а также связываются координационной связью с атомами азота:



В качестве продукта реакции в растворе появляются ионы водорода, поэтому при проведении анализа огромное значение имеет pH раствора. Для поддержания постоянным pH растворов комплексометрическое титрование проводят в присутствии различных буферных систем в зависимости от свойств образующихся комплексных соединений.

Образующиеся в результате реакции комплексы очень прочны.

Точку эквивалентности в этом методе фиксируют при помощи так называемых *металлохромных индикаторов* (металлиндикаторов). **Металлиндикаторы** – органические красители, образующие окрашенные комплексные соединения с ионами металлов, менее прочные, чем комплекс этого же металла с комплексоном. В точке эквивалентности происходит полное разрушение комплекса металла с индикатором и раствор приобретает окраску самого индикатора (комплексы металлов с комплексонами в большинстве случаев бесцветны).

Примерами металлохромных индикаторов являются *эриохром чёрный Т* (сокращённо ЭХЧ -Т) и *мурексид*.

Работа №13. Приготовление титрованного раствора комплексона III (трилона Б)

Титрованный раствор трилона Б готовят по точной навеске вещества растворением соли $\text{Na}_2\text{H}_2\text{Y}\cdot 2\text{H}_2\text{O}$. Для приготовления 0,1М раствора навеску 37,22г $\text{Na}_2\text{H}_2\text{Y}\cdot 2\text{H}_2\text{O}$ растворяют в 1 л дистиллированной воды.

Если для приготовления раствора был взят недостаточно чистый препарат $\text{Na}_2\text{H}_2\text{Y}\cdot 2\text{H}_2\text{O}$, то его точную концентрацию устанавливают по стандартному раствору сульфата магния MgSO_4 или сульфата цинка ZnSO_4 , приготовленному из фиксаля.

Ход определения.

В колбу для титрования отмеряют 10 мл стандартного раствора MgSO_4 , прибавляют 5 мл аммиачной буферной смеси (рН=10,2) и немного индикатора эриохром чёрный Т. Раствор окрашивается в винно-красный цвет. Разбавляют раствор дистиллированной водой до 50мл и титруют рабочим раствором трилона Б до перехода винно-красной окраски в синюю. Титрование повторяют 3 раза, берут среднее значение и рассчитывают нормальность и титр раствора трилона Б.

Расчёт.

$$N_{\text{тр.Б}} \cdot V_{\text{тр.Б}} = N_{\text{MgSO}_4} \cdot V_{\text{MgSO}_4};$$

$$N_{\text{тр.Б}} = \frac{N_{\text{MgSO}_4} \cdot V_{\text{MgSO}_4}}{V_{\text{тр.Б}}};$$

$$T_{\text{тр.Б}} = \frac{N_{\text{тр.Б}} \cdot M_{\text{Э(тр.Б)}}}{1000},$$

- где $N_{\text{тр.Б}}$ — нормальная концентрация раствора трилона Б (моль-экв/л);
 N_{MgSO_4} — нормальная концентрация раствора MgSO_4 (моль-экв/л);
 $V_{\text{тр.Б}}$ — объём раствора трилона Б, пошедший на титрование (мл);
 V_{MgSO_4} — объём раствора MgSO_4 (объём пипетки) (мл);

- $T_{\text{тр.Б}}$ — титр раствора трилона Б (г/мл);
 $M_{\text{э тр. Б}}$ — молярная масса эквивалента трилона Б (г/моль-экв).

Работа №14. Определение жесткости воды

Жёсткость воды выражают числом миллиграмм-эквивалентов кальция и магния в 1 л.

Определение общей жесткости воды комплексонометрическим методом проводят путем титрования раствором трилона Б в присутствии индикатора эриохром чёрного Т в аммиачной буферной среде. Обычно определяют суммарное количество кальция и магния.

Ход определения

В колбу для титрования берут 25 мл жёсткой воды, добавляют дистиллированной водой до объёма приблизительно 100 мл, приливают 5 мл аммиачной буферной смеси (рН=10,2) и на кончике шпателя добавляют эриохром чёрный Т. Затем титруют рабочим раствором трилона Б до перехода винно-красной окраски в синюю (с зеленоватым оттенком).

Титрование проводят 3 раза, берут среднее значение и рассчитывают жёсткость воды.

Расчёт.

$$Ж = \frac{N_{\text{тр.Б}} \cdot V_{\text{тр.Б}} \cdot 1000}{V_{\text{H}_2\text{O}}} \left(\frac{\text{мг} - \text{экв}}{\text{л}} \right)_x$$

- где $Ж$ — общая жесткость воды (мг-экв/л);
 $N_{\text{тр.Б}}$ — нормальная концентрация раствора трилона Б (моль-экв/л);
 $V_{\text{тр.Б}}$ — объём раствора трилона Б, пошедший на титрование (мл);
 $V_{\text{H}_2\text{O}}$ — объём жёсткой воды, взятый для титрования (мл).

ЛИТЕРАТУРА

1. Крешков А.П. Основы аналитической химии. Кн.1. Качественный анализ. М.: Химия, 1976. - 472 с.
2. Крешков А.П. Основы аналитической химии. Кн.2. Количественный анализ. М.: Химия, 1976. - 480 с.
3. Крешков А.П. Основы аналитической химии. Кн.3. Физические и физико-химические (инструментальные) методы анализа. М.: Химия, 1977. - 488 с.
4. Алексеев В.Н. Количественный анализ. М.: Химия, 1972. - 504 с.
5. Бабко А.К., Пятницкий И.В. Количественный анализ. М.: Высшая школа, 1962 г.
6. Вигдергауз М.С., Гольберт К.А. Введение в газовую хроматографию. М.: Химия, 1990. - 351 с.
7. Ольшанова К.М., Потапова М.А., Копылова В.Д., Морозова Н.М. Руководство по ионообменной, распределительной и осадочной хроматографии. М.: Высшая школа, 1965.
8. Ольшанова К.М., Потапова М.А., Морозова Н.М. Парктикум по хроматографическому анализу. М.: Высшая школа, 1970.
9. Копылова В.Д. Осадочная хроматография неорганических ионов. М.: АН СССР, 1957.

10. Морозов А.А. Хроматография в неорганическом анализе. М.: Высшая школа, 1972.

11. Хайс И.М., Мацек К. Хроматография на бумаге. М.: Изд-во «Иност. лит-ра», 1962.

12. Химические методы качественного анализа (Лаб. практикум) / Сост. Петрова Е.И., Сизоненко Г.М., Самара, Изд-во «Самарский университет», 1993.

Раиса Федоровна Степанова

**ЛАБОРАТОРНЫЙ ПРАКТИКУМ
ПО АНАЛИТИЧЕСКОЙ ХИМИИ**

Учебное пособие

Редактор Е.А.Краснова
Компьютерная верстка, макет Е.А.Будячевская

ЛР № 020316 от 04.12.96. Подписано в печать 18.09.2000. Формат 60×84/16.
Бумага офсетная. Печать оперативная. Уч.-изд. л. 3,0; усл.-печ. л. 2,8.
Гарнитура «Times New Roman». Тираж 150 экз. С 59. Заказ № .
Издательство «Самарский университет», 443011, г. Самара, ул. Акад. Павлова, 1.
УОП СамГУ, ПЛД № 67-43 от 19.02.98.

Р.Ф.СТЕПАНОВА

ЛАБОРАТОРНЫЙ ПРАКТИКУМ ПО АНАЛИТИЧЕСКОЙ ХИМИИ

Самара
2000