

**МИНИСТЕРСТВО СЕЛЬСКОГО ХОЗЯЙСТВА РФ
ФГОУ ВПО
«БАШКИРСКИЙ ГОСУДАРСТВЕННЫЙ АГРАРНЫЙ
УНИВЕРСИТЕТ»**

Г. Ю. НУРИЕВА

ПРАКТИКУМ ПО АНАЛИТИЧЕСКОЙ ХИМИИ

Часть 1

Учебное пособие

**Уфа
Издательство БГАУ
2011**

УДК 54.062 (075.8)
ББК 24.4 я73
Н 90

Рекомендовано к изданию Редакционно-издательским отделом
Башкирского ГАУ

Авторы: **Г.Ю. Нуриева**

Рецензент: **доктор химических наук, профессор, главный специалист
по контролю качества воды МУП «Уфаводоканал»
И.А. Мельницкий**

**Н 90 Практикум по аналитической химии. Часть 1. Учебное пособие /
Нуриева Г.Ю. – Уфа, 2011. - 153 с.**

В учебном пособии приведены теоретические сведения по некоторым разделам курса аналитической химии: качественный химический анализ и химические методы количественного анализа. Химические методы обнаружения и идентификации представлены на основе разных классификаций ионов с использованием полумикрометода. В качестве методов количественного анализа рассмотрены теоретические основы кислотно-основного, окислительно-восстановительного и комплексометрического титрования.

В экспериментальной части представлены методы проведения основных химико-аналитических операций, приемов работы с химической посудой и реактивами, методики выполнения лабораторных работ.

Учебное пособие предназначено для студентов всех направлений обучения аграрного университета

УДК 54.062 (075.8)
ББК 24.4 я73

© Башкирский государственный аграрный университет, 2011
© Г.Ю. Нуриева, 2011

ОГЛАВЛЕНИЕ

ВВЕДЕНИЕ	7
ПРОГРАММА ПО АНАЛИТИЧЕСКОЙ ХИМИИ	8
ГЛАВА 1 АНАЛИТИЧЕСКАЯ ХИМИЯ КАК НАУКА	11
1.1. Основные принципы и положения аналитической химии	11
1.2 Структура современной аналитической химии	12
1.2.1 Виды анализа	12
1.2.2 Общая схема и стадии аналитического процесса. Методы анализа	15
1.3 Аналитические свойства и реакции веществ	20
1.4 Способы проведения аналитических реакций	25
1.4.1 Реакции «сухим» способом	25
1.4.2 Реакции «мокрым» способом	26
1.5 Условия проведения аналитических реакций	28
1.5.1 Среда выполнения реакции (рН)	28
1.5.2 Температура проведения реакции	30
1.5.3 Достаточная концентрация ионов в растворе	31
ГЛАВА 2 КАЧЕСТВЕННЫЙ АНАЛИЗ	32
2.1. Основные понятия и термины	32
2.2 Техника безопасного проведения работ в химической лаборатории	36
2.2.1. Правила работы и техника безопасности в химической лаборатории	36
2.2.2 Очистка и подготовка химической посуды	37
2.2.3 Техника выполнения основных операций	38
2.2.4 Оформление отчета по лабораторной работе	41
2.3 Аналитические классификации катионов	41
2.4 Классификация катионов по аммиачно-фосфатному методу	42
2.5 Классификация катионов по кислотно-основному методу	44
2.6 Классификация катионов по сероводородному методу	46
2.7 Аналитические реакции важнейших катионов	47
Лабораторная работа №1 Реакции катионов Na^+, K^+, NH_4^+, Mg^{2+}	47
2.7.1 Реакции иона Na^+	47
2.7.2 Реакции иона K^+	48
2.7.3 Реакции иона NH_4^+	50
2.7.4 Реакции иона Mg^{2+}	51
Лабораторная работа №2 Реакции катионов Ca^{2+}, Ba^{2+}, Sr^{2+}	53

2.7.5	Реакции иона Ca^{2+}	53
2.7.6	Реакции иона Ba^{2+}	55
2.7.7	Реакции иона Sr^{2+}	56
Лабораторная работа №3		Контрольная задача №1
Лабораторная работа №4		Реакции катионов Mn^{2+}, Fe^{2+},
Fe^{3+}, Al^{3+}, Zn^{2+}		58
2.7.8	Реакции иона Mn^{2+}	58
2.7.9	Реакции иона Fe^{2+}	59
2.7.10	Реакции иона Fe^{3+}	61
2.7.11	Реакции иона Al^{3+}	62
2.7.12	Реакции иона Zn^{2+}	64
Лабораторная работа №5		Контрольная задача №2
Лабораторная работа №6		Реакции катионов Cr^{3+}, Bi^{3+},
Cu^{2+}, Ni^{2+}, Co^{2+}, Sn^{2+}		66
2.7.13	Реакции иона Cr^{3+}	66
2.7.14	Реакции иона Bi^{3+}	67
2.7.15	Реакции иона Cu^{2+}	68
2.7.16.	Реакции иона Ni^{2+}	69
2.7.17	Реакции иона Co^{2+}	70
2.7.18	Реакции иона Sn^{2+}	70
Лабораторная работа №7		Реакции катионов Cd^{2+}, Pb^{2+},
Ag^+		71
2.7.19	Реакции иона Cd^{2+}	71
2.7.20	Реакции ионов Pb^{2+}	72
2.7.21	Реакции ионов Ag^+	73
2.8	Аналитические классификации анионов	74
2.9	Аналитические реакции важнейших анионов	76
Лабораторная работа №8		Реакции анионов SO_4^{2-}, CO_3^{2-},
PO_4^{3-}, SiO_3^{2-}, $\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$		76
2.9.1	Реакции SO_4^{2-}	76
2.9.2	Реакции CO_3^{2-}	76
2.9.3	Реакции PO_4^{3-} , HPO_4^{2-}	77
2.9.4	Реакции SiO_3^{2-}	79
2.9.5	Реакции SO_3^{2-}	79
2.9.6	Реакции $\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$	80
Лабораторная работа №9		Реакции анионов Cl^-, Br^-, I^-, S^{2-}
2.9.7	Реакции Cl^-	81
2.9.8	Реакции Br^-	82
2.9.9	Реакции I^-	83

2.9.10 Реакции S^{2-}		84
Лабораторная работа №10	Реакции анионов NO_3^- , NO_2^- , CH_3COO^-	85
2.9.11 Реакции NO_3^-		85
2.9.12 Реакции NO_2^-		86
2.9.13 Реакции CH_3COO^-		87
Лабораторная работа №11	Реакции анионов MoO_4^{2-} , WO_4^{2-} , VO_3^-	87
2.9.14 Реакции MoO_4^{2-} , WO_4^{2-} , VO_3^-		87
Лабораторная работа №12	Контрольная задача №3	88
2.10 Анализ сложных твердых веществ (сухой соли)		89
2.10.1 Подготовка вещества к анализу		90
2.10.2 Предварительные испытания		90
2.10.3 Испытания на растворимость		91
2.10.4 Предварительный анализ вещества, растворимого в воде		93
Лабораторная работа №13	Контрольная задача №4	93
Лабораторная работа №14	Контрольная задача №5	96
ГЛАВА 3. КОЛИЧЕСТВЕННЫЙ АНАЛИЗ		98
3.1 Методы количественного анализа		98
3.2 Метрологические характеристики методов анализа		98
3.3 Посуда объемного анализа и правила обращения с ней		101
3.4 Титриметрический или объемный анализ		104
3.4.1 Вычисления в титриметрическом анализе		105
3.4.2 Приемы титрования		107
3.4.3 Классификация методов титриметрического анализа		109
3.5 Метод нейтрализации (кислотно-основное титрование)		110
3.5.1 Индикаторы кислотно-основного титрования		111
3.5.2 Кривые кислотно-основного титрования		113
Лабораторная работа №15	Установка титра рабочего раствора гидроксида натрия	117
Лабораторная работа №16	Определение кислотности муки	120
Лабораторная работа №17	Определение кислотности молока	102
Лабораторная работа №18	Определение временной (карбонатной) жесткости воды	124
3.6 Комплексометрическое титрование		126
3.6.1. Особенности строения комплексонов		127
3.6.2 Свойства комплексонов		128
3.6.3 Условия комплексометрического титрования		129
3.6.4 Металлоиндикаторы комплексометрии		130

3.6.5	Способы комплексонометрического титрования	131
	Лабораторная работа №19	
	Определение общей жесткости воды	133
3.7	Окислительно-восстановительное титрование (редоксиметрия)	134
3.7.1	Характеристика титранта	136
3.7.2	Вычисления молярных масс эквивалентов окислителей и восстановителей	138
3.8	Перманганатометрия	139
	Лабораторная работа №20	
	Стандартизация рабочего раствора перманганата калия $KMnO_4$	141
	Лабораторная работа №21	
	Контрольная задача №6	
	Определение содержания железа в растворе соли Мора	144
	БИБЛИОГРАФИЧЕСКИЙ СПИСОК	146
	ПРИЛОЖЕНИЯ	147

ВВЕДЕНИЕ

Аналитическая химия, являясь одной из общеобразовательных дисциплин, закладывает теоретические основы изучения специальных дисциплин, важнейших в системе образования специалиста естественно - научного и сельскохозяйственного профиля.

Курс аналитической химии дает теоретическую и практическую подготовку студента, предполагает получение им знаний и навыков, необходимых для решения задач по установке качественного, количественного состава веществ.

Аналитическая химия как наука в последнее время претерпела существенные изменения. Значительно расширился круг объектов исследования, среди которых особая роль принадлежит многочисленным природным и синтетическим биологически активным веществам, что требует совершенствования методов разделения и анализа сложных смесей. Все более актуальным становится исследование структуры и межмолекулярной взаимосвязи веществ. В связи с этим преподавание аналитической химии ставит своей целью приобщение будущих специалистов к основам анализа и привития навыков исследовательской деятельности.

Учебное пособие составлено в соответствии с государственным образовательным стандартом по дисциплине «Аналитическая химия и физико-химические методы анализа» естественнонаучного цикла.

Учебное пособие включает 3 главы, посвященные классическим химическим методам: качественному и количественному анализу. В первой главе отражены вопросы структуры современной аналитической химии, способы проведения реакций обнаружения и определения. Во второй главе рассматриваются аналитические реакции важнейших ионов, схемы анализа неизвестного вещества. В третьей главе представлены химические методы количественного анализа – кислотно-основное, окислительно-восстановительное и комплексонометрическое индикаторное титрование.

В целом, учебное пособие ориентировано на формирование студентом системного восприятия материала по классическим химическим методам анализа.

ПРОГРАММА ПО АНАЛИТИЧЕСКОЙ ХИМИИ

Предмет аналитической химии. Качественный и количественный анализ неорганических и органических веществ. Методы аналитической химии, их характеристика и применение. Характерные реакции катионов и анионов. Аналитические группы катионов и анионов. Дробный и систематический методы анализа. Кислотно-основная схема анализа. Групповой реагент и условия его применения. Требования к реакциям, используемым в аналитической химии. Чувствительность и избирательность аналитических реакций.

Химическое равновесие. Закон действующих масс. Константа равновесия. Факторы, влияющие на равновесие. Сильные и слабые электролиты. Равновесия в растворах слабых и сильных электролитов. Расчёт равновесных концентраций. Степень электролитической диссоциации. Понятие об ионной силе раствора и коэффициентах активности.

Современные представления о кислотно-основном равновесии. Понятие кислот и оснований. Сила кислот и оснований. Понятие рН. Расчёт значений рН в растворах сильных кислот и оснований. Расчёт значений рН в растворах слабых кислот. Расчёт значений рН в растворах слабых оснований. Буферные системы и их свойства. Буферная ёмкость. Вычисление значений рН ацетатного буфера. Вычисление значений рН аммиачного буфера. Закон действующих масс и явление гидролиза солей. Расчёт значений рН растворов солей, образованных слабой кислотой и сильным основанием, слабым основанием и сильной кислотой. Константа и степень гидролиза. Смещение равновесия при гидролизе. Факторы, влияющие на степень гидролиза. Усиление и подавление гидролиза. Роль гидролиза в анализе.

Гетерогенное равновесие. Применение закона действующих масс к гетерогенным процессам. Произведение растворимости. Связь между растворимостью и ПР. Использование правила ПР в анализе. Условия образования и растворения осадков. Факторы, влияющие на смещение гетерогенного равновесия. Применение процессов осаждения в анализе.

Реакции комплексообразования в аналитической химии. Константа нестойкости комплекса. Использование комплексообразования для открытия, разделения и маскировки ионов.

Окислительно-восстановительные реакции в аналитической химии. Стандартный и равновесный потенциал. Уравнение Нернста.

Влияние различных факторов на величину окислительно-восстановительного потенциала.

Задача и методы количественного анализа. Значение количественного анализа в почвоведении и агрохимии. Требования, предъявляемые к количественному анализу. Техника анализа (отбор средней пробы, взятие навески, перевод вещества в раствор).

Гравиметрический анализ. Осаждаемая и весовая формы и требования, предъявляемые к ним. Влияние различных факторов на полноту осаждения. Выбор осадителя. Осадки, их образование, свойства и чистота. Требования, предъявляемые к осадкам. Влияние различных факторов на процессы осаждения. Условия образования аморфных и кристаллических осадков. Загрязнение осадков и борьба с ним. Виды соосаждения. Фильтрование и промывание осадков. Старение осадков. Расчёты в гравиметрическом анализе.

Титриметрический анализ. Сущность метода. Классификация. Требования, предъявляемые к реакциям в титриметрическом анализе. Способы выражения концентрации растворов. Молярная, нормальная, процентная концентрации. Титр раствора. Вычисление массы эквивалента в различных методах титриметрического анализа.

Титрование. Рабочие растворы. Первичные и вторичные стандарты. Требования, предъявляемые к первичным стандартам. Приготовление стандартных растворов HCl , KMnO_4 , $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$.

Метод кислотно-основного титрования. Приготовление рабочих растворов. Вычисление рН в различных точках для построения кривой титрования. Выбор индикатора для установления конечной точки титрования в методе кислотно-основного титрования. Интервал перехода окраски индикатора. Определение временной жёсткости воды методом кислотно-основного титрования. Практическое применение метода.

Методы окислительно-восстановительного титрования. Классификация методов. Построение кривой титрования. Индикаторы.

Перманганатометрия. Приготовление рабочих растворов метода. Первичные стандарты метода. Определение железа (условия, расчёты). Иодометрия. Приготовление рабочих растворов метода. Определение меди (условия, расчет).

Комплексонометрическое титрование. ЭДТА. Построение кривой титрования. Металлохромные индикаторы. Способы комплексонометрического титрования. Применение комплексонов для определения общей жёсткости воды.

Характеристика и теоретическое обоснование методов осадительного титрования. Принцип построения кривой титрования. Способы фиксирования точки эквивалентности. Индикаторы метода. Определение хлоридов.

Потенциометрическое титрование и прямая потенциометрия. Электроды, используемые в методе. Потенциометрическое определение рН растворов, используемые электроды.

Теоретические основы фотометрии. Основной закон светопоглощения Бугера - Ламберта - Бера. Фотометрическое определение меди. Выбор оптимальных условий, расчёты.

Ошибки в количественном анализе, классификация ошибок, источники ошибок. Оценка истинного значения измеряемой величины с помощью расчёта доверительного интервала при заданной надёжности.

Современная аналитическая химия развилась благодаря аналитическим методам; всем ее важнейшим результатам предшествовали успехи в химическом анализе.
Ф.Сабадвари, А.Робинсон

ГЛАВА 1 АНАЛИТИЧЕСКАЯ ХИМИЯ КАК НАУКА

1.1 Основные положения и принципы аналитической химии

Аналитическая химия имеет огромное практическое значение в жизни современного общества, поскольку создает средства для химического анализа и обеспечивает его осуществление.

Химический анализ является важным средством контроля производства и оценки качества продукции в целом ряде отраслей промышленного производства, нефтеперерабатывающая, нефтехимическая, фармацевтическая и пищевая промышленности, геологическая служба и т.д. Без химического анализа невозможно решение проблем охраны окружающей среды, функционирование агропромышленного комплекса, развитие биотехнологии и т.д.

Научной основой химического анализа является аналитическая химия, которая разрабатывает теоретические основы методов анализа или заимствует их у смежных областей химической и физической науки и приспособливает к своим целям. Аналитическая химия определяет границы применимости методов, оценивает их метрологические характеристики, разрабатывает способы анализа различных объектов.

Аналитическая химия - это наука о принципах, способах и методах определения химического состава и структуры химических соединений и их смесей, в то время как **аналитическая служба** - это система обеспечения потребностей общества в химических анализах.

Задачи аналитической химии:

- обнаружение, идентификация и определение составных частей анализируемого объекта (соответствующий раздел аналитической химии – **качественный анализ**);

- измерение количества (концентрации, объема или массы) составных частей анализируемого объекта, их количественных соотношений (соответствующий раздел аналитической химии – **количественный анализ**);

- определение последовательности соединения и взаимного расположения отдельных составных частей в анализируемом объекте

(соответствующий раздел аналитической химии – **структурный анализ**);

- определение изменения природы и концентрации составных частей в анализируемом объекте;
- разработка оптимальных параметров новых технологий;
- контроль качества исходного сырья и готовой продукции;
- контроль качества окружающей среды и т.д.

Практическое значение аналитической химии разнообразно и велико. Аналитическая химия способствует развитию естественных наук: геохимии, геологии, минералогии, агрохимии, металлургии, химической технологии, медицины и др.

Химический анализ служит средством контроля производства и качества продукции в ряде отраслей народного хозяйства. Анализ является главным средством контроля загрязненности окружающей среды. Выяснение химического состава почв, удобрений, кормов и сельскохозяйственной продукции важно для нормального функционирования агропромышленного комплекса и т.д. В сельскохозяйственной отрасли объектами анализа, в первую очередь, являются продукты, сырье.

Основная задача производственных аналитических лабораторий заключается в ежедневном обслуживании производства. При этом различают:

- аналитический контроль технологических процессов;
- входящий контроль сырья;
- контроль готовой продукции.

Аналитический контроль осуществляется комплексом методов: физических, физико-химических и химических. Все методы, в идеале, следует рассматривать как систему, каждый из компонентов которой призван решать свой круг вопросов.

1.2 Структура современной аналитической химии

1.2.1 Виды анализа

Задачей аналитической химии является развитие теории и методов аналитической химии, процессов, операций, способов для анализа различных объектов.

Аналитическая химия использует множество методов и видов анализа, которые можно классифицировать по ряду признаков:

- **по природе анализируемого объекта** различают *органический* (исследуются органические вещества) и *неорганический* анализы.

Хотя подобное деление условно, поскольку существуют соединения, содержащие как органические, так и неорганические составляющие (тетраэтилсвинец, метилхлорид ртути).

- по характеру решаемых задач – различают **качественный** (обнаружение веществ, молекул, функциональных групп - для чего используются химические реакции с характерным внешним эффектом); **количественный** (устанавливает количество элементов, ионов, молекул или радикалов) **и структурный анализ** (изотопный, элементный (атомно-ионный), молекулярный, фазовый (вещественный) и функциональный (структурно-групповой)).

Вид анализа показывает, какой способ, прием или признак используется при выполнении определения: **мокрый** (способ перевода пробы в анализируемую форму с растворением) и **сухой** (без растворения); **валовый** и **локальный** (полнота использования анализируемого объема или поверхности пробы); **деструктивный** и **недеструктивный** (характер сохранения целостности пробы) и т.д.

Метод анализа – совокупность приемов определения химического состава независимо от конкретной природы определяемого компонента и анализируемого объекта.

По природе и причине возникновения измеряемого свойства выделяют *химические* и *инструментальные* методы количественного анализа.

В *химических* методах причиной возникновения, изменения или исчезновения фиксируемого свойства является химическая реакция (измеряют либо массу полученного продукта - **гравиметрия**, либо объем реагента – **волюмометрия**).

Инструментальные методы количественного анализа подразделяют на *физико-химические* (проведение химической реакции с веществами и их определение либо по физическим свойствам продукта реакции, либо с помощью физической индикации точки эквивалентности реакции) и *физические* (определение веществ по их физическим свойствам).

Таким образом, *инструментальные* методы химического анализа включают:

1) **электрохимические методы** (основаны на электрохимических свойствах анализируемых систем);

2) **фотометрические методы** (измерение поглощения анализируемым веществом не строго монохроматического излучения);

3) *спектроскопические методы* (взаимодействие электромагнитного излучения с веществом);

4) *ядерно-физические методы* (количество веществ измеряют по их радиоактивности);

5) *радиохимические методы* (количество веществ измеряют с помощью радиоактивных индикаторов).

Необходимо отметить, что относительная погрешность определения для химических методов редко превышает 0,1 - 0,2 %, в то время как для большинства инструментальных методов эта величина равна 2 - 5 %. Поэтому химические методы используются для оценки правильности инструментальных определений и калибровки стандартных образцов.

Помимо вышеперечисленных методов анализа различают *биологические* (основаны на установлении связи интенсивности сигнала организма с количеством введенного или исключенного из среды компонента) и *биохимические* (использование процессов с участием биологических компонентов – ферментов, антител и т.д.)

В зависимости от количества вещества, взятого для анализа, различают **макро-, микро-, полумикро-, ультрамикро-** методы анализа (таблица 1.1).

В лаборатории чаще всего используют полумикро- и микроанализы.

Макрометод - оперирует с большими количествами веществ и посудой больших размеров:

- объем анализируемого вещества составляет 10-100 мл;
- количество вещества – от 0,5 до 1 г;
- емкость пробирок – 15 – 20 мл;
- емкость стаканов – 250 – 300 мл и т.д.

Микрометод - предназначен для работы с количествами веществ или объемами их растворов примерно в 100 раз меньшими, количество исследуемого вещества составляет 1 г или 10 мл раствора. Для проведения анализа микрометодом применяется специальная аппаратура и посуда, широко используются высокочувствительные реакции.

Полумикрометод - занимает промежуточное положение между макро- и микрометодами, количество исследуемого вещества составляет 0,1 - 0,01 г или 1,0 - 0,1 мл раствора.

Ультрамикрометод - дает возможность работать с количествами веществ во много раз меньшими, чем при микрометоде (масса анализируемого вещества меньше 1 мг, объем раствора 0,1 – 0,2 мл).

Таблица 1.1 Масштабы выполнения анализа

Название методов		Количество исследуемого вещества	
Старое	новое	г	мл
Макроанализ	Грамм-метод	1 - 10	10 - 100
Полумикроанализ	Сантиграмм-метод	0,05 - 0,5	1 - 10
Микроанализ	Миллиграмм-метод	10^{-3} - 10^{-6}	10^{-1} - 10^{-4}
Ультрамикроанализ	Микрограмм-метод	10^{-6} - 10^{-9}	10^{-4} - 10^{-6}

1.2.2 Общая схема и стадии аналитического процесса. Методы анализа

Химический анализ – сложный многостадийный процесс. Непосредственному анализу предшествует выбор или разработка схемы его проведения на основании данных о природе и характеристикам объекта анализа, возможных условий его проведения, требуемых метрологических характеристик, возможной экономичности и т.д.

В целом, *анализ складывается из следующих основных стадий:*

- отбор средней пробы;
- подготовка пробы к анализу (разложение пробы сплавлением и спеканием, переводение пробы в раствор, устранение влияния мешающих компонентов разделением и маскированием; концентрирование определяемых компонентов);
- проведение аналитических реакций;
- измерение аналитического сигнала;
- обработка результатов измерений;
- оперативная проверка точности измерений.

На практике некоторые из указанных стадий могут отсутствовать. Однако все стадии аналитического процесса равноценны, и какая-либо ошибка на любой из стадий может оказать влияние на результат анализа в целом.

Таким образом, к *основным методам анализа* можно отнести:

- методы пробоотбора;
- методы разложения проб;
- методы разделения и концентрирования;
- методы обнаружения;

- методы определения.

Необходимость **разделения** и **концентрирования** может быть обусловлена следующими факторами: проба содержит компоненты, мешающие определению; концентрация определяемого компонента ниже предела обнаружения метода; определяемые компоненты неравномерно распределены в пробе; отсутствуют стандартные образцы для градуировки приборов; проба высокотоксична, радиоактивна и дорога.

Разделение – это операция (процесс), в результате которой компоненты, составляющие исходную смесь, отделяются один от другого.

Концентрирование - это операция (процесс), в результате которой повышается отношение концентрации или количества микрокомпонентов к концентрации или количеству макрокомпонента.

Методы разделения - методы, с помощью которых можно осуществить физическое отделение мешающего вещества от анализируемого.

К методам разделения относятся:

1. Фильтрация - отсасывание фильтрующей пипеткой, фильтрование через бумажные фильтры разной степени пористости.

2. Центрифугирование – в некоторых случаях является лучшим методом для отделения осадка от раствора, чем фильтрация. Преимущества центрифугирования перед фильтрацией: большая скорость, исключаются потери жидкой фазы на фильтрующих приспособлениях, осадки сильно спрессовываются и освобождаются от маточного раствора, на четкое разделение фаз не влияет структура твердой фазы (кристаллическая или аморфная).

3. Осаждение (седиментация) - разделение при помощи методов осаждения, применяют для разделения неорганических веществ. Особенно это нужно при выделении (отделении, разделении) определенных групп ионов. Избирательное осаждение проводится для соединений, которые отличаются по своей растворимости в водных растворах. Регулируя рН, добавляя реагент, можно избирательно осадить определенные ионы, осадок которых далее отделяется.

Соосаждение – это распределение микрокомпонента между раствором и осадком.

4. Маскирование – это процесс торможения или полного подавления химической реакции в присутствии веществ, способных изме-

нить ее направление или скорость, при котором не происходит образование новой фазы, т.е. это прием для связывания мешающего иона в ходе выполнения анализа. “Маскирующие” вещества связывают мешающие ионы в достаточно прочные комплексы и тем самым сильно понижают их концентрацию в растворе. В качестве маскирующих веществ применяются неорганические вещества.

Различают два вида маскирования:

– *термодинамическое* (равновесное), т.е. создаются условия, при которых условная константа реакции понижается до такой степени, что реакция идет незначительно. Концентрация маскируемого компонента становится недостаточной для того, что бы надежно зафиксировать аналитический сигнал.

- *кинетическое* (неравновесное) - основано на увеличении разницы между скоростями реакции маскируемого и определяемого веществ с одним и тем же реагентом.

5. Экстракция – это физико-химический процесс распределения вещества между двумя фазами, чаще всего между двумя несмешивающимися жидкостями. Так же это процесс массопереноса с химическими реакциями. Экстракционные методы пригодны для концентрирования, извлечения микрокомпонентов или макрокомпонентов, индивидуального и группового выделения компонентов при анализе разнообразных промышленных и природных объектов. Метод обеспечивает высокую эффективность разделения и концентрирования и совместим с разными методами определения. Экстракция позволяет изучать состояние веществ в растворе при различных условиях, определять физико-химические характеристики. Регулируя рН, используя маскирующие реагенты, получая окрашенные комплексные соединения, можно разделять и обнаруживать анализируемые ионы.

6. Дистилляция основана на разной летучести веществ. Вещество, переходя из жидкого состояния в газообразное конденсируется, образуя снова жидкую или иногда твердую фазу.

Простая отгонка (выпаривание)– одноступенчатый процесс разделения и концентрирования. При выпаривании удаляются вещества, которые находятся в форме готовых летучих соединений. Это могут быть макрокомпоненты и микрокомпоненты.

7. Возгонка (сублимация) - перевод вещества из твердого состояния в газообразное и последующее осаждение его в твердой форме (минуя жидкую фазу). К разделению возгонкой прибегают, как

правило, если разделяемые компоненты трудно плавятся или трудно растворимы.

8. Кристаллизация - процесс происходит образования зародышей твердой фазы при охлаждении раствора, расплава или газа. Кристаллизация может быть неуправляемой (объемной) и управляемой. При неуправляемой кристаллизации кристаллы возникают самопроизвольно во всем объеме. При управляемой кристаллизации процесс задается внешними условиями (температура, направление движения фазы т.п.).

9. Флотация - способ разделения мелких твердых частиц разных веществ. Метод заключается во встряхивании *суспензии* (взвесь смеси двух и более веществ, из которых одно твердое распределено в виде мельчайших частичек в воде во взвешенном состоянии) с органической жидкостью, которая не смешивается с водой. Поверхностное натяжение изменяется, происходит сцепление мелких частиц твердого вещества, в результате частицы собираются в виде тонкой пленки на поверхности раздела фаз воды и органической жидкости. Этот метод особенно полезен в тех случаях, когда надо установить образование осадка в большом объеме жидкости при добавлении к ней реагента. Лучше всего флотация происходит в нейтральных или кислых растворах.

10. Разделение и обнаружение газов - при действии кислот или щелочей на твердые вещества или жидкости выделяются летучие продукты - *газы*, которые улавливаются специальными приборами. В лаборатории для этой цели используются приборы с газоотводной трубкой, газовая камера.

11. Сорбция – процесс поглощения газов, паров и растворенных веществ твердыми или жидкими поглотителями на твердом носителе (*сорбент*). Сорбцию хорошо используют для разделения и концентрирования веществ. Сорбционные методы обычно обеспечивают хорошую селективность разделения, высокие значения коэффициентов концентрирования.

12. Хроматография - это физико-химический метод разделения веществ, основанный на распределении компонентов между двумя фазами – неподвижной и подвижной. Неподвижной фазой (стационарной) обычно служит твердое вещество (сорбент) или пленка жидкости, нанесенная на твердое вещество. Подвижная фаза представляет собой жидкость или газ, протекающий через неподвижную фазу.

Метод позволяет разделять многокомпонентную смесь, идентифицировать компоненты и определять ее количественный состав.

Хроматографические методы классифицируют по следующим признакам:

а) по агрегатному состоянию смеси, в котором производят ее разделение на компоненты: газовая, жидкостная и газожидкостная хроматография;

б) по механизму разделения – адсорбционная, распределительная, ионообменная, осадочная, окислительно-восстановительная, адсорбционно-комплексобразовательная хроматография;

в) по форме проведения хроматографического процесса – колоночная, капиллярная, плоскостная (бумажная, тонкослойная и мембранная).

13. Электрохимические методы разделения - основаны на различной скорости диффузии ионов. Приложение электрического поля усиливает это различие. В соответствующих приборах между электродами помещают фильтровальную бумагу, смоченную раствором реагента. Затем устанавливают нужное напряжение, движение ионов фиксируется на бумаге и, таким образом, выявляется точное положение ионов, которые мигрировали от поверхности анализируемого образца.

Наиболее распространен метод *электролитического выделения (электролиз)*, при котором отделяемое или концентрированное вещество выделяют на твердых электродах в элементарном состоянии или в виде какого-то соединения. Электролиз основан на осаждении вещества электрическим током при контролируемом потенциале. Наиболее распространен вариант катодного осаждения металлов. Материалом электродов может служить углерод, платина, серебро, медь, вольфрам и т.д.

Электрофорез основан на различиях в скоростях движения частиц разного заряда, формы и размера в электрическом поле. Скорость движения зависит от заряда, напряженности поля и радиуса частиц. Различают два варианта электрофореза: фронтальный (простой) и зонный (на носителе). В первом случае небольшой объем раствора, содержащего разделяемые компоненты, помещают в трубку с раствором электролита. Во втором случае передвижение происходит в стабилизирующей среде, которая удерживает частицы на местах после отключения электрического поля.

Основные требования к методам аналитической химии:

- правильность и хорошая воспроизводимость результатов;
- низкий предел обнаружения нужных компонентов;
- избирательность;
- экспрессность;
- простота анализа;
- возможность его автоматизации.

Выбирая метод анализа, необходимо четко знать цель анализа, задачи которые нужно при этом решить, оценить достоинства и недостатки доступных методов анализа.

ГЛАВА 2 КАЧЕСТВЕННЫЙ АНАЛИЗ

2.1. Основные понятия и термины

Качественный анализ устанавливает качественный состав веществ, т.е. выясняет, из каких элементов или ионов состоят исследуемые вещества. При анализе различных веществ или их смесей качественный анализ всегда предшествует количественному, ибо от результатов качественного анализа зависит выбор методов количественного определения.

Реакции обнаружения - реакции установления присутствия или отсутствия вещества или его компонента в образце.

Систематический анализ - определенная последовательность обнаружения ионов после того, как мешающие обнаружению ионы удалены или замаскированы. Из анализируемой смеси выделяют отдельные группы ионов с помощью групповой реакции.

Групповая реакция – реакция, внешний эффект которой характерен для группы ионов. С помощью групповых реакций смеси ионов разделяют на аналитические группы.

Аналитическая группа – группа ионов, которая с каким-либо одним реактивом (при определенных условиях) может давать сходные аналитические реакции. Классификация ионов на аналитические группы основана на отношении ионов к действию групповых реагентов, на сходстве и различии растворимости образуемых ими соединений и на других признаках.

Реагент групповой - реагент, с помощью которого выделяют в осадок (или переводят в раствор) отдельные группы ионов. Используется в систематическом анализе.

Пример: групповым реагентом на I аналитическую группу анионов может быть раствор соли BaCl_2 :



Групповой реагент должен удовлетворять следующим требованиям:

- а) осаждать ионы практически количественно;
- б) полученный осадок должен легко растворяться в кислотах, чтобы

можно было продолжить анализ;

в) избыток добавленного реагента не должен мешать обнаружению тех ионов, которые остались в растворе.

Ионы каждой группы анализируют тоже в определенной последовательности при помощи специфических и характерных реагентов.

Специфическая реакция – аналитическая реакция, внешний эффект которой характерен только для данного иона или соединения. С помощью специфической реакции ион может быть обнаружен в присутствии других ионов.

Специфический реагент - реагент, который в определенных условиях опыта дает характерную реакцию только с одним каким-нибудь ионом (веществом) и позволяет обнаружить его в смеси многих других ионов. Применяется при проведении дробного метода анализа.

Пример: крахмал является специфическим реагентом на свободный йод I_2 , аналитический эффект - появление окраски темно-синего цвета.

Пример: на катион Fe^{3+} специфическим реагентом является тиоцианат анион. Взаимодействие между ними идет по уравнению:

$Fe^{3+} + nSCN^- \rightarrow [Fe(SCN)_n]^{(3-n)+}$, аналитический эффект взаимодействия - появление кроваво - красного окрашивания.

Избирательный (селективный) реагент - реагент, который дает сходные реакции с небольшим числом ионов.

Пример: реагент $K_4[Fe(CN)_6]$ образует окрашенные соединения с ионами Fe^{3+} , Cu^{2+} или диметилглиоксим, который образует осадки только с катионами никеля, меди и палладия.

Общий реагент – реагент, вступающий в реакции практически со всеми ионами (щелочи, гидроксид аммония, анионы сильных и слабых кислот и т.д.).

Дробный анализ - метод анализа, основанный на применении реакций, при помощи которых можно обнаружить искомые ионы в отдельных порциях, не прибегая к определенной схеме систематического анализа.

Этот метод быстрый, не требует много времени, позволяет открывать ионы, минуя длительные операции последовательного отделения одних ионов от других. Открытие иона дробным методом выполняется в два приема:

2.2 Техника безопасного проведения работ в химической лаборатории

Работа в химической лаборатории связана с использованием ядовитых веществ, электронагревательных приборов, легковоспламеняющихся веществ и поэтому является работой повышенной опасности, требующей предельной аккуратности и соблюдения правил личной гигиены.

2.2.1 Правила работы и техники безопасности в химической лаборатории

Общие правила:

1. Содержать рабочее место в чистоте и порядке. На рабочем столе должны находиться только необходимые приборы и рабочая тетрадь.

2. Приступать к выполнению опыта лишь тогда, когда отчетливо уяснены цель и задачи его, когда обдуманы отдельные этапы выполнения опыта. Каждый опыт выполнять тщательно, аккуратно, без торопливости. Результаты измерений записывать немедленно.

3. После использования реактива его необходимо сразу ставить на место, чтобы не создавать беспорядка на рабочем месте и не перепутать реактивы при расстановке их в конце занятий.

4. Запрещается сливать в раковины отходы органических растворителей. Для этого в лаборатории должны стоять специальные емкости для слива.

5. В лаборатории необходимо соблюдать тишину, запрещается есть, пить и заниматься посторонними делами.

6. После окончания работы нужно вымыть руки.

Техника безопасности:

1. Работы с ядовитыми, летучими и едкими веществами производить только в вытяжном шкафу.

2. Не наклоняться над сосудом с кипящей жидкостью. Нагреваемую пробирку держать отверстием от себя, так как может произойти выброс жидкости. Прогреть все содержимое пробирки, а не только снизу.

3. Нюхать вещество следует, направляя пары к себе движением руки, а не вдыхая их полной грудью.

4. Нельзя употреблять для опытов вещество из банок, упаковок и капельниц без этикеток или с неразборчивыми надписями.

5. При разбавлении концентрированной серной кислоты вливать

кислоту в воду (а не наоборот) небольшими порциями при перемешивании.

6. Воспрещается работать с огнеопасными веществами вблизи включенных электроприборов и горящих спиртовок или горелок.

7. Немедленно убирать со стола и пола все пролитое, разбитое, рассыпанное. После работы рабочее место привести в порядок. Гранулы и кусочки металла не бросать в раковину, а сливать в специальный сосуд и сдавать лаборанту. Никаких веществ из лаборатории нельзя брать домой.

8. При попадании на кожу кислоты или щелочи необходимо промыть обожженное место большим количеством воды, а затем - при ожогах кислотой - 3%-ным раствором соды, а при ожогах щелочами - 1%-ным раствором борной кислоты.

9. При попадании реактива в глаза следует промыть их струей воды, а при отравлении газами - обеспечить пострадавшему приток свежего воздуха.

Обо всех нарушениях правил техники безопасности и непредвиденных ситуациях немедленно сообщать преподавателю.

2.2.4 Оформление отчета по лабораторной работе

Отчет по лабораторной работе начинается с порядкового номера работы, даты выполнения, темы и целей выполняемой работы. Далее следует содержание отчета.

Лабораторные работы по качественному анализу бывают в двух вариантах: изучение качественных реакций отдельных ионов и контрольные задачи по анализу смеси неизвестного состава. При выполнении качественных реакций составляется сводная таблица по форме, приведенной в таблице 2.4.

Таблица 2.4 Качественные реакции катионов

№	Ион	Формула прибавляемого реагента, его название, условия проведения реакции	Наблюдения, аналитический эффект реакции	Уравнение реакции	Выход

При анализе смеси неизвестного состава в лабораторном журнале, обязательно записываются все этапы анализа, а также все наблюдения. Если анализ проведен неверно, то никаких исправлений в от-

чете не делать. В этих случаях после отчета надо написать «Повторные испытания» и описать их результат.

2.6 Классификация катионов по сероводородному методу

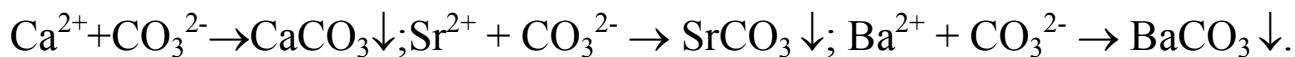
Согласно сероводородной (сульфидной) аналитической классификации катионы подразделяют на **5 аналитических групп** исходя из растворимости образуемых ими хлоридов, сульфидов, гидроксидов и карбонатов (таблица 2.3).

Таблица 2.3 Сульфидная классификация катионов

Катионы	Группа						
	1	2	3		4		5
			3А	3Б	4А	4Б	
К ⁺ , NH ₄ ⁺ , Li ⁺ , Na ⁺ , Mg ²⁺	Ca ²⁺ , Ba ²⁺ , Sr ²⁺	Al ³⁺ , Cr ³⁺	Mn ²⁺ , Fe ²⁺ , Fe ³⁺ , Co ²⁺ , Ni ²⁺ , Zn ²⁺	Cu ²⁺ , Hg ²⁺ , Cd ²⁺ , Bi ³⁺	As(III, V), Sn(II,IV)S b(III, V)	Ag ⁺ , Pb ²⁺ , Hg ₂ ²⁺	
Групповой реагент	нет	(NH ₄) ₂ CO ₃ pH ≈ 9 (NH ₄ OH + NH ₄ Cl), (T ≈ 60 ⁰)	(NH ₄) ₂ S, pH ≈ 9 (NH ₄ OH+NH ₄ Cl), нагревание (T ≈ 70 ⁰)	H ₂ S, pH ≈ 0,5		HCl, 2 н	
Состав и свойства осадков	нет	BaCO ₃ , CaCO ₃ , SrCO ₃ (белого цвета, не растворимы в воде)	Al(OH) ₃ (белый); Cr(OH) ₃ (серо-зеленый)	FeS, Fe ₂ S ₃ , CoS, NiS (черного цвета); MnS (розовый); ZnS (белый)	MeS, Me ₂ S ₃ нерастворимые в (NH ₄) ₂ S	MeS, Me ₂ S ₃ , MeS ₂ , Me ₂ S ₅ растворимые в (NH ₄) ₂ S, кроме SnS	AgCl, PbCl ₂ , Hg ₂ Cl ₂

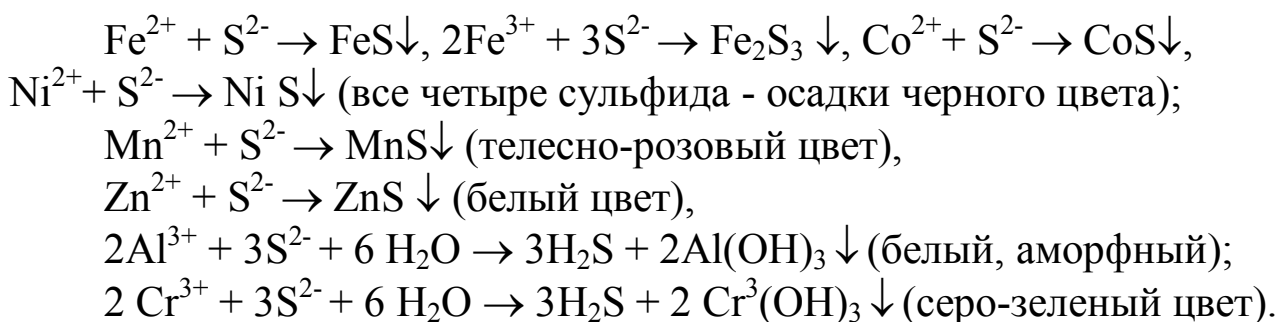
Хлориды, сульфиды, гидроксиды и карбонаты **катионов 1 группы** растворимы в воде.

Сульфиды и хлориды **катионов 2 группы** растворимы в воде, карбонаты нерастворимы. *Групповой реагент* – **карбонат аммония** $(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$ (pH =9) образует с ионами Ca^{2+} , Sr^{2+} и Ba^{2+} карбонаты (белые осадки), практически не растворимые в воде:



Осадки хорошо растворимы в минеральных кислотах (азотной, соляной) и в уксусной.

Сульфиды катионов **3 группы** нерастворимы в воде, но растворимы в разбавленных кислотах. *Групповой реагент* - **сульфид аммония** $(\text{NH}_4)_2\text{S}$ (pH =9) образует с ионами **3Б –подгруппы** - осадки сульфидов, а с ионами **3А –подгруппы**- гидроксиды:



Сульфиды **катионов 4 группы** нерастворимы в воде и разбавленных кислотах. Катионы **первой подгруппы** не образуют тиосолей.

Хлориды **катионов 5 группы** нерастворимы в воде.

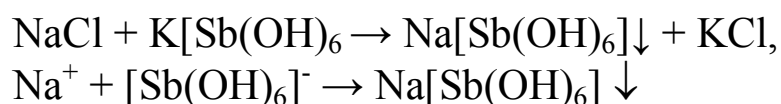
Систематический анализ начинают с отделения катионов **5 группы**, действуя на исследуемый раствор раствором группового реагента (соляной кислотой), затем последовательно отделяются **4, 3 и 2 группы**, и в растворе остаются катионы только **1 группы**.

2.7 Аналитические реакции важнейших катионов

Лабораторная работа №1 Реакции катионов Na^+ , K^+ , NH_4^+ , Mg^{2+}

2.7.1 Реакции иона Na^+

а) Антимонат калия (гексагидроксостибат (V) калия) $\text{K}[\text{Sb}(\text{OH})_6]$ с ионом натрия в нейтральной или слабощелочной среде (pH = 7 - 8) при охлаждении образует белый кристаллический осадок гексагидроксостибата натрия (V), $\text{Na}[\text{Sb}(\text{OH})_6]$:



Осадок $\text{Na}[\text{Sb}(\text{OH})_6]$ растворим в горячей воде и частично в щелочах.

Выполнению реакции мешают ионы аммония. Кислоты разрушают реагент, выделяя белый аморфный осадок метасурьмяной кислоты. Ионы NH_4^+ , Li^+ , Mg^{2+} мешают открытию иона с помощью этой реакции.

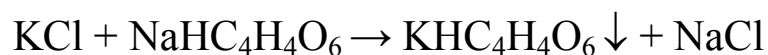
Предел обнаружения реакции составляет 30 мкг/мл.

Выполнение реакции. Прилейте в пробирку 4-5 капель раствора любой соли натрия и при помощи универсального индикатора определите рН среды. Если среда кислая ($\text{pH} < 7$), нейтрализуйте ее, прибавляя по каплям KOH . Если среда щелочная ($\text{pH} > 7$), прибавьте по каплям раствор уксусной кислоты (CH_3COOH) до нейтральной реакции ($\text{pH} \approx 7$). К этому раствору прилейте 3-4 капли раствора $\text{K}[\text{Sb}(\text{OH})_6]$. Пробирку охладите под струей холодной водопроводной воды. Потирание стенок пробирки стеклянной палочкой ускоряет процесс выпадения белого кристаллического осадка соли $\text{Na}[\text{Sb}(\text{OH})_6]$.

Запишите наблюдения и уравнение реакции в молекулярном и ионно-молекулярном виде.

2.7.2 Реакции иона K^+

а) Гидротартрат натрия $\text{NaHC}_4\text{H}_4\text{O}_6$ или винная кислота $\text{H}_2\text{C}_4\text{H}_4\text{O}_6$ при добавлении к раствору соли калия в нейтральной или уксуснокислой среде вызывает появление белого кристаллического осадка гидротартрата калия:

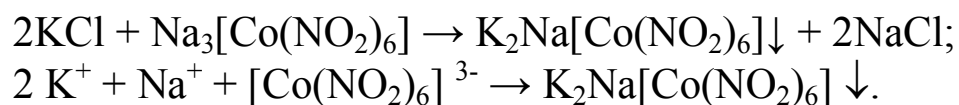


Осадок растворим в горячей воде, сильных минеральных кислотах и щелочах, но не растворим в уксусной кислоте. Ион аммония образует аналогичный осадок и мешает определению.

Предел обнаружения реакции составляет 0,2 мг/мл.

Выполнение реакции. К 2-3 каплям раствора соли калия прибавить 4-5 капель раствора $\text{NaHC}_4\text{H}_4\text{O}_6$ (1н) или смесь раствора $\text{H}_2\text{C}_4\text{H}_4\text{O}_6$ (2н) с равным объемом раствора CH_3COOH (2н). При осторожном потирании стеклянной палочкой о стенки пробирки выпадает белый осадок гидротартрата калия.

б) Гексанитрокобальтат (III) натрия образует в нейтральной или уксуснокислой среде (рН = 4-7) с ионами K^+ желтый кристаллический осадок гексанитрокобальтата (III) калия натрия. Аналогичное соединение образуется также с ионами NH_4^+ , Li^+ , Rb^+ , Cs^+ .



Щелочи и минеральные кислоты разлагают комплексный ион. В присутствии ионов серебра чувствительность реакции повышается, так как при этом выпадает менее растворимая соль $K_2Ag[Co(NO_2)_6]$. Из анионов определению мешает Γ , который разрушает реагент с образованием свободного иода.

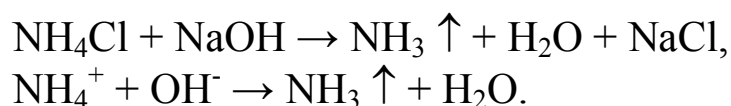
Предел обнаружения реакции в присутствии ионов серебра составляет около 1 мкг/мл.

Выполнение реакции. Поместите в пробирку 2-3 капли нейтрального или уксуснокислого раствора соли калия и осторожно прибавьте 4-5 капель свежеприготовленного раствора $Na_3[Co(NO_2)_6]$ или несколько кристалликов сухой соли. В присутствии ионов K^+ выпадает желтый осадок. Если концентрация ионов калия невелика, то осадок легче заметить после того, как он будет отцентрифугирован. Выполнению реакции мешают ионы NH_4^+ , но осадок $(NH_4)_2Na[Co(NO_2)_6]$ легко разлагается при нагревании. Если рН раствора >7 , то следует добавить по каплям раствор CH_3COOH (2н), если рН раствора <3 , то следует добавить по каплям раствор CH_3COONa (2н) для достижения необходимого значения рН. Среда с рН >7 – недопустима.

Запишите наблюдения и уравнение реакции в молекулярном и ионно-молекулярном виде.

2.7.3 Реакции иона NH_4^+

а) В присутствии щелочей соли аммония разлагаются с выделением аммиака, который можно определить по запаху или по изменению окраски фенолфталеиновой бумажки, смоченной дистиллированной водой. Образующиеся ионы OH^- изменяют окраску фенолфталеина с бесцветной на малиновую. Реакция специфична, позволяет обнаружить ион аммония в присутствии всех других ионов:

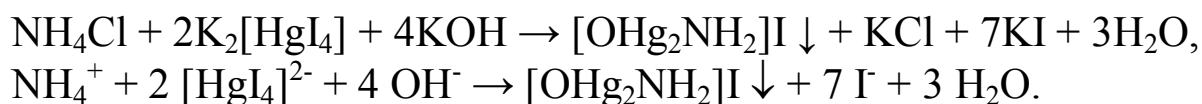


Предел обнаружения 0,2 мкг/мл.

Выполнение реакции. К 5-6 каплям раствора добавить 4-5 капель NaOH или KOH (2н) и нагреть на водяной бане. В присутствии ионов аммония появляется характерный запах. При определении запаха не следует подносить пробирку близко к носу!

Запишите наблюдения и уравнение реакции в молекулярном и ионно-молекулярном виде.

б) Реактив Несслера (щелочной раствор тетраиодомеркуриата калия) ($K_2[HgI_4]$ и KOH) при взаимодействии с солями аммония ($pH > 9$) образует красно-коричневый осадок:



Выполнению реакции мешают катионы металлов (например, Fe^{3+} , Cr^{3+} и др.), образующие в щелочной среде окрашенные осадки соответствующих гидроксидов; амины; Ag^+ , Ca^{2+} , Mg^{2+} , SO_4^{2-} , S^{2-} .

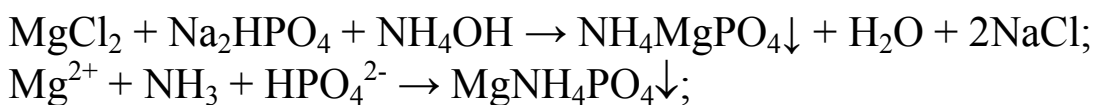
Предел обнаружения реакции 2 мкг/мл.

Выполнение реакции. На предметное стекло или в пробирку поместите 1-2 капли раствора соли аммония и прибавьте к нему 2-3 капли реактива Несслера.

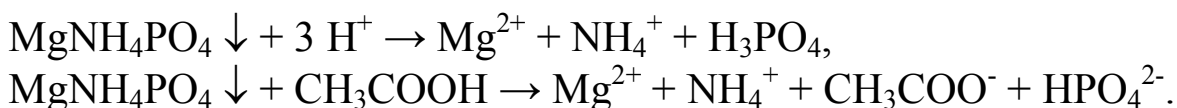
Запишите наблюдения и уравнение реакции в молекулярном и ионно-молекулярном виде.

2.7.4 Реакции иона Mg^{2+}

а) Гидрофосфат натрия в присутствии NH_4OH и NH_4Cl ($pH = 8-9$) образует с солями магния белый кристаллический осадок фосфата магния-аммония, малорастворимый в воде:



Осадок легко растворяется в уксусной и сильных кислотах, и практически нерастворим в 2,5%-ном растворе аммиака:



Проведению реакции мешают катионы, образующие труднорастворимые фосфаты: Mn^{2+} , Fe^{3+} , Al^{3+} , Ca^{2+} , Bi^{3+} , Cr^{3+} и т.п.

Предел обнаружения реакции составляет около 30 мкг/мл.

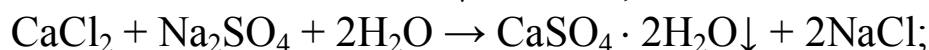
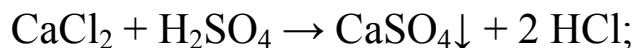
Выполнение реакции. В пробирку поместить 2-3 капли раствора соли магния, прибавить 3-4 капли соляной кислоты HCl (2н), 2-3 капли раствора Na_2HPO_4 и каплю раствора фенолфталеина. Затем посте-

пенно, по каплям, прибавить раствора NH_4OH (2н) до появления не исчезающей розовой окраски раствора ($\text{pH} \approx 9$). Перемешивают содержимое пробирки стеклянной палочкой до выпадения белого кристаллического осадка. Если магния мало, то осадок выпадает не сразу. В этом случае необходимо потереть стеклянной палочкой стенки пробирки и выждать 1-2 минуты. Следует иметь в виду, что избыток катионов NH_4^+ мешает выпадению осадка MgNH_4PO_4 .

Лабораторная работа №2 Реакции катионов Ca^{2+} , Ba^{2+} , Sr^{2+}

2.7.5 Реакции иона Ca^{2+}

а) Серная кислота и растворимые сульфаты осаждают ионы кальция только из достаточно концентрированных растворов. При этом через несколько минут образуется белый кристаллический осадок $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, мало растворимый в воде:



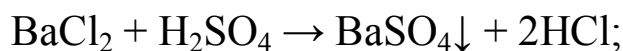
Произведение растворимости: $\text{PP}(\text{CaSO}_4) = 2,4 \cdot 10^{-5}$; трудно растворим и карбонат кальция: $\text{PP}(\text{CaCO}_3) = 4,8 \cdot 10^{-9}$.

Предел обнаружения реакции 3 мкг/мл. Мешают ионы Sr^{2+} , Ba^{2+} , Pb^{2+} .

Выполнение реакции. 1) Смешать в пробирке 1 каплю раствора соли кальция и 1 каплю раствора H_2SO_4 (2н). Кристаллы выпадают через несколько минут. Из разбавленных растворов кристаллы выпадают в виде длинных игл.

2.7.6 Реакции иона Ba^{2+}

а) Серная кислота и растворимые сульфаты с ионами Ba^{2+} образуют белый кристаллический осадок сульфата бария BaSO_4 , нерастворимый в минеральных кислотах:



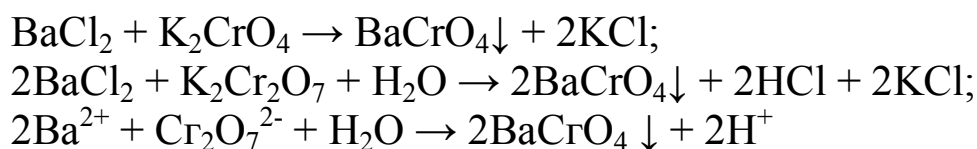
Произведение растворимости: $\text{PP}(\text{BaSO}_4) = 2,1 \cdot 10^{-10}$; сульфат бария наименее растворим, чем сульфат кальция. Трудно растворим и карбонат бария: $\text{PP}(\text{BaCO}_3) = 8 \cdot 10^{-9}$.

Проведению реакции мешают катионы, образующие с сульфат-ионами осадки: Ca^{2+} , Sr^{2+} , Pb^{2+} , Hg^{2+} .

Предел обнаружения реакции составляет 10 мкг/мл. Он может быть понижен до 0,5 мкг/мл, если осаждение сульфата бария проводить с помощью уксуснокислого раствора сульфата свинца.

Выполнение реакции. К 2-3 каплям соли бария добавить 2-3 капли серной кислоты или ее соли. Образуется белый осадок, нерастворимый в кислотах.

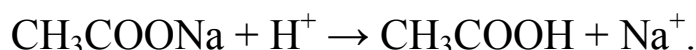
б) Хромат (K_2CrO_4) и дихромат ($K_2Cr_2O_7$) калия в нейтральной и уксуснокислой среде (при pH = 4-5) образуют с ионами бария желтый кристаллический осадок хромата бария:



В осадок выпадает хромат бария, т.к. в растворе протекает взаимодействие бихромат-ионов $Cr_2O_7^{2-}$ с водой: $Cr_2O_7^{2-} + H_2O \rightleftharpoons 2CrO_4^{2-} + 2H^+$.

Концентрация образующихся при этом хромат-ионов вполне достаточна для осаждения иона Ba^{2+} в виде $BaCrO_4$. Растворимость хромата бария ($BaCrO_4$) меньше, чем бихромата бария ($BaCr_2O_7$), поэтому выпадает осадок хромата.

Следует иметь в виду, что при взаимодействии бихромата с водой образуются ионы водорода, придающие раствору кислую реакцию. Для более полного протекания реакции их надо связывать ацетатом натрия:



Нейтрализовать ионы водорода щёлочью нельзя, так как при больших значениях pH выпадает желтый осадок хромата стронция. Реакция становится не специфичной.

Хромат бария хорошо растворим в минеральных кислотах (кроме H_2SO_4) и нерастворим в уксусной кислоте. Ионы Sr^{2+} , Hg^{2+} , Hg_2^{2+} , Ag^+ , Bi^{3+} при взаимодействии с хроматом калия также дают окрашенные осадки.

Предел обнаружения реакции составляет около 2 мкг/мл.

Выполнение реакции. К 3 каплям раствора соли бария прибавить 5 капель ацетата натрия и 3 капли раствора $K_2Cr_2O_7$. Нагреть на водяной бане. Наблюдать выпадение желтого осадка $BaCrO_4$. Полученный осадок разделить на две пробирки. В первую пробирку с

осадком добавить 2-3 мл раствора HCl (2н), а в другую - 2-3 мл раствора CH₃COOH (2н).

Записать наблюдения и уравнение реакции в молекулярном и ионно-молекулярном виде.

Лабораторная работа №3 Контрольная задача №1

Анализ раствора на присутствие одного катиона 1 или 2 аналитической группы согласно сульфидной (сероводородной) классификации

Таблица 2.4 Сульфидная классификация катионов (1, 2 группы)

Группа	Катионы	Групповой реагент	Осадки
1	K ⁺ , NH ₄ ⁺ , Mg ²⁺	Нет	Нет
2	Ba ²⁺ , Ca ²⁺	(NH ₄) ₂ CO ₃ в присутствии NH ₄ OH и NH ₄ Cl (pH=9)	BaCO ₃ (белый) CaCO ₃ (белый)

Ход анализа контрольной задачи №1

1. Изучить классификацию катионов согласно сероводородной классификации (таблица 2.3, 2.4).

2. Получить у преподавателя контрольную задачу (X₀) – раствор для анализа на присутствие одного катиона из 1 или 2 аналитической группы (K⁺, NH₄⁺, Mg²⁺, Ba²⁺, Ca²⁺).

3. Исследование анализируемого раствора (X₀) начинают с предварительных испытаний, которые проводятся в отдельных рабочих пробирках с очень малыми количествами раствора (1-3 капли).

4. Проведение испытания на присутствие катиона 2 группы. К 2 каплям анализируемого раствора (X₀) прибавить по 1 капле растворов NH₄Cl (2н) и NH₄OH (2н) (или 2 капли раствора готовой буферной смеси (NH₄OH и NH₄Cl)) для создания (pH =9), после чего в пробирку добавить 3 капли (NH₄)₂CO₃. Перемешать стеклянной палочкой и нагреть раствор на водяной бане (70-80 °С). Выпадение осадка указывает на присутствие катиона 2 группы (Ba²⁺ или Ca²⁺).

5. Приступить к обнаружению катиона этой группы, проводя специфические реакции для катионов 2 группы (Ba²⁺ или Ca²⁺).

6. Если осадок не образовался, то перейти к испытанию на присутствие катиона 1 группы, проводя последовательно специфические

реакции обнаружения иона аммония NH_4^+ , далее ионов калия K^+ или магния Mg^{2+} .

7. Результаты анализа раствора (X_0) на присутствие катиона 1 или 2 аналитической группы проверить у преподавателя. Составить отчет о проделанной экспериментальной работе в лабораторном журнале.

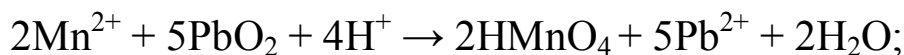
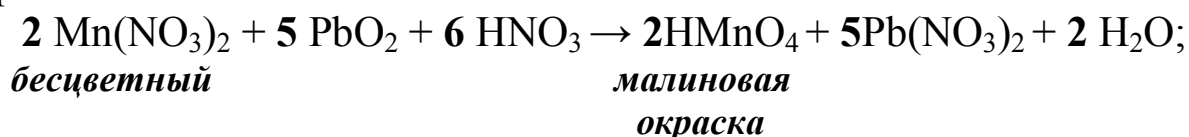
8. Составить уравнения проведенных реакций в молекулярном, ионно-сокращенном виде.

Лабораторная работа №4 Реакции катионов Mn^{2+} , Fe^{2+} , Fe^{3+} , Al^{3+} , Zn^{2+}

2.7.8 Реакции иона Mn^{2+}

Очень большое значение для обнаружения катиона Mn^{2+} имеет реакция окисления катиона Mn^{2+} в анион MnO_4^- , который имеет характерную малиновую окраску. Реакция окисления позволяет открывать Mn^{2+} в присутствии катионов всех аналитических групп. В качестве окислителя можно использовать любой с окислительно-восстановительным потенциалом выше 1,51 В.

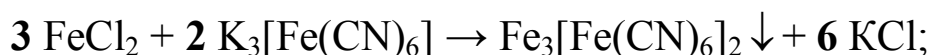
а) **Окисление оксидом свинца PbO_2** в кислой среде ($\text{pH} \leq 2$) при нагревании:



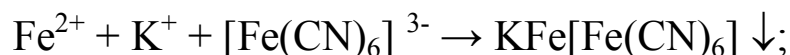
Выполнение реакции. Поместить в пробирку на кончике шпателя порошка оксида свинца PbO_2 , добавить 5-7 капель раствора азотной кислоты (2н), 2-3 капли раствора соли марганца и нагреть на водяной бане до кипения. Дать раствору отстояться (можно отцентрифугировать) и обратить внимание на окраску раствора. При выполнении этой реакции необходимо прибавлять очень немного раствора соли Mn^{2+} , т.к. избыток её восстанавливает образовавшийся MnO_4^- до $\text{MnO}(\text{OH})_2$ (бурый цвет).

2.7.9 Реакции иона Fe^{2+}

а) **Гексацианоферрат (III) калия $\text{K}_3[\text{Fe}(\text{CN})_6]$** (красная кровяная соль) образует в кислой среде ($\text{pH} = 2$) с катионом Fe^{2+} синий осадок – железа (II) гексацианоферрат (III) (*турнбулева синь*):



Составу осадка не полностью соответствует приведенная выше формула. В частности, в состав соединения входят ионы калия и содержание их меняется в зависимости от условий осаждения:



Осадок практически нерастворим в кислотах, но разлагается щелочами.

Обнаружению Fe^{2+} мешают большие концентрации Fe^{3+} . Осадки с гексацианоферратом (III) калия образуют катионы Ag^+ , Hg_2^{2+} , Pb^{2+} , Bi^{3+} , Cd^{2+} , Mn^{2+} , Co^{2+} , но все эти осадки сравнительно слабо окрашены и практически не мешают обнаружению Fe^{2+} . При подкислении раствора многие гексацианоферраты (III) растворяются и окраска турнбулевой сини становится более заметной.

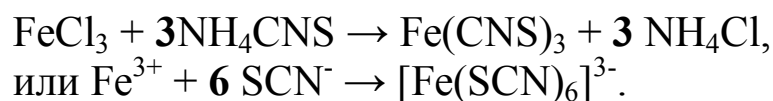
Предел обнаружения реакции 0,1 мкг/мл.

Выполнение реакции: поместить в пробирку 2-3 капли раствора соли железа (II), добавить 1-2 капли раствора HCl (2н) и 1-2 капли раствора $\text{K}_3[\text{Fe}(\text{CN})_6]$.

Запишите наблюдения и уравнения реакции в молекулярном и ионно-молекулярном виде.

2.7.10 Реакции иона Fe^{3+}

а) Тиоцианат аммония или тиоцианат калия при взаимодействии с ионами Fe^{3+} образует смесь окрашенных в кроваво-красный цвет растворимых комплексов, состав которых непостоянен и в зависимости от концентрации ионов Fe^{3+} и SCN^- может колебаться от $[\text{Fe}(\text{SCN})]^{2+}$ до $[\text{Fe}(\text{SCN})_6]^{3-}$:



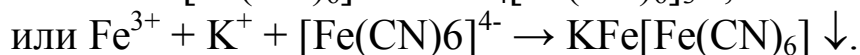
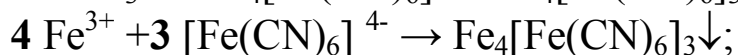
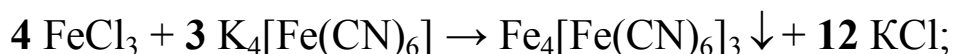
Реакцию следует проводить в кислой среде, чтобы предотвратить гидролиз соли железа (III). Если окрашенное соединение извлекать каким-либо органическим растворителем, например, изоамиловым спиртом, чувствительность реакции повышается. Анионы, связывающие железо в более прочные комплексы, F^- , PO_4^{3-} , $\text{C}_2\text{O}_4^{2-}$, мешают этой реакции. Мешает ион Cu^{2+} , образующий черный осадок $\text{Cu}(\text{CNS})_2$, а также ион Hg^{2+} , образующий прочный комплекс $[\text{Hg}(\text{CNS})_4]^{2-}$.

Предел обнаружения реакции 5 мкг/мл.

Выполнение реакции. В пробирку поместить 1 каплю исследуемого раствора, прибавить 1 каплю раствора HNO_3 (2н) и 1 каплю рас-

творя NH_4CNS . В присутствии Fe^{3+} появляется кроваво-красное окрашивание. Реакцию можно проводить капельным методом на бумаге.

б) Гексацианоферрат (II) калия $\text{K}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6]$ (желтая кровяная соль) образует в кислой среде ($\text{pH} = 2$) с катионом Fe^{3+} темно-голубой осадок – железа (III) гексациано феррат (II) (*берлинская лазурь*), нерастворимый в кислотах и состав которой по данным рентгеноструктурного анализа идентичен турнбулевой сини:

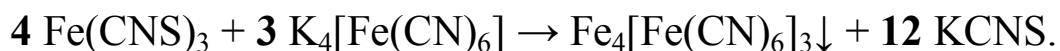


Обнаружению Fe^{3+} данной реакцией мешают анионы F^- , PO_4^{3-} , $\text{C}_2\text{O}_4^{2-}$, тартраты, связывающие его в прочные комплексы, и большие количества Cu^{2+} и Hg^{2+} , образующие окрашенные осадки.

Предел обнаружения 0,5 мкг/мл.

Выполнение реакции. Поместить в пробирку 2-3 капли раствора соли железа (III), добавить 1-2 капли раствора HCl (2н) и 1-2 капли раствора $\text{K}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6]$. Записать наблюдения и уравнение реакции в молекулярном и ионно-молекулярном виде.

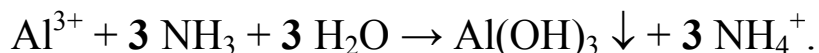
в) Очень характерным для обнаружения Fe^{3+} является переход тиоцианата железа (III) в берлинскую лазурь:



Выполнение реакции. К 3-4 каплям раствора соли железа (III) прибавить 1 каплю воды, 2-3 капли раствора H_2SO_4 (2н) и 3-4 капли раствора NH_4CNS или роданида калия KSCN (можно кристаллики соли). Обратит внимание на окраску раствора. Затем к полученному раствору прибавить 3-4 капли раствора $\text{K}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6]$. Переход кроваво-красной или розовой окраски тиоцианата железа в синюю, обусловленную образованием берлинской лазури, указывает на присутствие Fe^{3+} . Запишите наблюдения и уравнение реакции в молекулярном и ионно-молекулярном виде.

2.7.11 Реакции иона Al^{3+}

а) Ионы Al^{3+} образуют с раствором аммиака NH_4OH белый аморфный (хлопьевидный) осадок гидроксида алюминия $\text{Al}(\text{OH})_3$, нерастворимый в избытке аммиака:

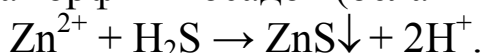


Выполнение реакции. Поместите в пробирку 4-5 капель раствора соли алюминия и прибавить 5-6 капель раствора NH_4OH (2н). Проверить растворимость гидроксида алюминия в избытке раствора аммиака.

Запишите наблюдения и уравнение реакции в молекулярном и ионно-молекулярном виде.

2.7.12 Реакции иона Zn^{2+}

а) Сероводород H_2S (или свежеприготовленная сероводородная вода) при взаимодействии с раствором соли цинка образует белый аморфный осадок (белая муть), растворимый в соляной кислоте:



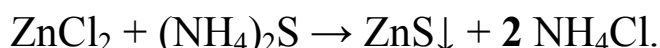
Выполнение реакции. К 3 каплям раствора соли цинка и прибавить 3 капли раствора CH_3COONa (2н) (осадок малорастворим в уксусной кислоте).

Насыщение сероводородом следует проводить в вытяжном шкафу!

Сероводород пропускать в пробирку в течение 1 минуту (или прибавить 4 капли сероводородной воды. Наблюдать появление белой мути.

Полученный осадок разделить на две части и проверить растворимость полученного осадка в соляной кислоте (2н) и в уксусной кислоте (2н).

б) Сульфид аммония или натрия в слабокислых ($\text{pH} = 1,5-2$) и нейтральных растворах осаждает белый аморфный осадок сульфида цинка, растворимый в минеральных кислотах и щелочах:

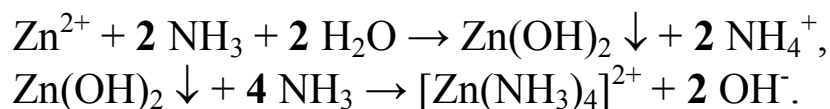


Реакцию можно выполнять в присутствии формиатного буфера ($\text{pH} \geq 2$).

Предел обнаружения реакции 10 мкг/мл.

Выполнение реакции. К капле раствора соли цинка прибавить 3-4 капли формиатного буферного раствора и 2-3 капли Na_2S . Выпадает белый осадок ZnS .

в) Ионы Zn^{2+} с раствором аммиака NH_4OH образуют белый осадок гидроксида цинка, который растворяется в избытке аммиака с образованием аммиаката цинка:



Выполнение реакции. Поместить в пробирку 4-5 капель раствора соли цинка, приливать по каплям раствора аммиака (2н) до образования белого осадка. К полученному осадку прилить избыток раствора NH_3 до растворения осадка.

Запишите наблюдения и уравнения реакций в молекулярном и ионно-молекулярном виде.

Лабораторная работа №5 Контрольная задача №2

Анализ раствора на присутствие одного катиона 3 аналитической группы согласно сульфидной (сероводородной) классификации

Таблица 2.5 Сульфидная классификация катионов (3 группа)

Группа	Катионы	Групповой реагент	Осадки
3	Al^{3+} , Fe^{2+} , Fe^{3+} , Mn^{2+} , Zn^{2+}	$(\text{NH}_4)_2\text{S}$ в присутствии NH_4OH и NH_4Cl (pH=9)	$\text{Al}(\text{OH})_3$ – белый аморфный; FeS , Fe_2S_3 - черный; MnS – телесный (розовый); ZnS - белый

Ход анализа задачи №2

1. Изучить классификацию катионов согласно сероводородной классификации (таблица 2.3; 2.5).

2. Получить у преподавателя контрольную задачу (X_0) – раствор для анализа на присутствие одного катиона из 3 аналитической группы (Al^{3+} , Fe^{2+} , Fe^{3+} , Mn^{2+} , Zn^{2+}).

3. Исследование анализируемого раствора (X_0) начинают с предварительных испытаний, которые проводятся в отдельных рабочих пробирках с очень малыми количествами раствора (1-3 капли).

4. Проведение испытания на присутствие катиона 3 группы. К 2 каплям анализируемого раствора прибавить по 1 капле растворов NH_4Cl (2н) и NH_4OH (2н) (или 2 капли раствора готовой буферной смеси (NH_4OH и NH_4Cl) для создания (pH =9), после чего в пробирку добавить 3 капли свежеприготовленного раствора $(\text{NH}_4)_2\text{S}$. Перемешать стеклянной палочкой и нагреть раствор на водяной бане (70-80 °С). Выпадение осадка указывает на присутствие катиона 3 группы.

5. Обратить внимание на цвет осадка, поскольку цвет образовавшегося осадка позволяет сделать предположительное заключение о наличии определенных видов катионов (таблица 2.5) и указывает, какие качественные реакции нужно проделать для окончательного установления катиона 3 группы.

6. Таким образом, исходя из цвета осадка, приступить к обнаружению катиона, проводя специфические реакции обнаружения катионов (Al^{3+} , Fe^{2+} , Fe^{3+} , Mn^{2+} , Zn^{2+}).

7. Результаты анализа раствора на присутствие катиона 3 аналитической группы проверить у преподавателя, составить отчет о проделанной работе в лабораторном журнале.

8. Составить уравнения проведенных реакций в молекулярном, ионно-сокращенном виде.

2.8 Аналитические классификации анионов

Известно много классификаций анионов, но каждая имеет преимущества и недостатки.

Например, есть классификация анионов по их окислительно-восстановительным свойствам: анионы - окислители, анионы - восстановители, индифферентные анионы (таблица 2.6).

Таблица 2.6 Аналитическая классификация анионов по окислительно-восстановительным свойствам

Группа	Анионы	Групповой реагент	Характеристика группы
1 (анионы-окислители)	NO_3^- , NO_2^- , O_2^{2-} , MnO_4^- , CrO_4^{2-}	Раствор KI в кислой среде	Выделяют свободный йод I_2 из KI при подкислении раствором H_2SO_4 (2н)
2 (анионы-восстановители)	Cl^- , Br^- , I^- , $\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$, S^{2-} , SO_3^{2-} , $\text{C}_2\text{O}_4^{2-}$	Раствор KMnO_4 в кислой среде	Обесцвечивают 0,1 н раствор KMnO_4 при подкислении раствором H_2SO_4 (2н)

3	CH_3COO^- , SiO_3^{2-} SO_4^{2-} , CO_3^{2-} , PO_4^{3-}	-	В условиях анализа не участвуют в окис- лительно- восстановительных реакциях
----------	--	---	--

Известна классификация анионов по действию катиона Ba^{2+} : анионы, образующие осадок с катионом бария, и анионы, не образующие осадка с катионом бария.

Представленная в данном пособии программа рассматривает классификацию анионов, которая основана на различной растворимости солей серебра, бария соответствующих анионов (таблица 2.7).

Таблица 2.7 Аналитическая классификация анионов

Группа	Анионы	Групповой реагент	Получаемые соединения
1	SO_4^{2-} , CO_3^{2-} , PO_4^{3-} , SO_3^{2-} , $\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$, F^- , SiO_3^{2-}	Раствор BaCl_2 или $\text{Ba}(\text{CH}_3\text{COO})_2$	Осадки белого цвета BaSO_4 , BaCO_3 , $\text{Ba}_3(\text{PO}_4)_2$, BaSiO_3
2	Cl^- , Br^- , I^- , S^{2-}	Раствор AgNO_3 в присутствии HNO_3	Осадки: AgCl (белый), Ag_2S (черный)
3	NO_3^- , CH_3COO^- , NO_2^-	-	-
4	MoO_4^{2-} , WO_4^{2-} , VO_3^-	Металл Zn , HCl концентриро- ванная	Раствор (синий, зеленый, фиолетовый) W_2O_5 , Mo_2O_5 , VOCl_2

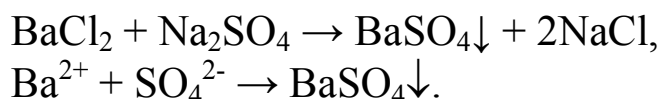
Анализ анионов имеет свои особенности. Анионы обычно открывают дробным методом в отдельных порциях исследуемого раствора. При выполнении характерных реакций на анионы следует обратить особое внимание на свойства и растворимость получаемых осадков солей бария и серебра (т.к. внешний вид осадков многих анионов практически одинаков).

2.9 Аналитические реакции важнейших анионов

Лабораторная работа №8 Реакции анионов SO_4^{2-} , CO_3^{2-} , PO_4^{3-} , HPO_4^{2-} , SiO_3^{2-} , $\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$

2.9.1 Реакции SO_4^{2-}

а) Сульфат- ион SO_4^{2-} с катионом Ba^{2+} образует белый кристаллический осадок сульфата бария BaSO_4 , нерастворимый в минеральных кислотах:



Ион бария образует малорастворимые осадки также со многими анионами слабых кислот и кислот средней силы: BaCO_3 , BaSO_3 , BaS_2O_3 , $\text{Ba}_3(\text{PO}_4)_2$, BaSiO_3 , BaCrO_4 . Однако все они растворяются в минеральных кислотах и поэтому обнаружению SO_4^{2-} в кислой среде не мешают.

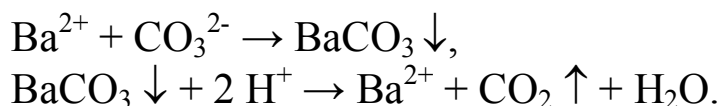
Предел обнаружения 10 мкг/мл.

Выполнение реакции. Поместите в пробирку 4-5 капель раствора любого сульфата (Na_2SO_4 , K_2SO_4 или $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$) и добавьте к нему 2-3 капли раствора хлорида бария BaCl_2 . Полученный осадок разделите в две пробирки. В первую пробирку добавьте 4-5 капель раствора CH_3COOH (2 н), а в другую - 4-5 капель HCl (2н).

Запишите наблюдение и уравнение реакции в молекулярном и ионно-молекулярном виде.

2.9.2 Реакции CO_3^{2-}

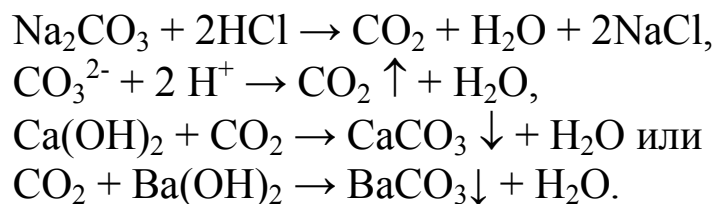
а) Карбонат-ион CO_3^{2-} с катионом Ba^{2+} образует осадок карбоната бария BaCO_3 белого цвета. Как все карбонаты, BaCO_3 легко растворяется в соляной, азотной и уксусной кислотах с выделением оксида углерода (IV) CO_2 :



Выполнение реакции. Поместите в пробирку 4-5 капель раствора любого карбоната (Na_2CO_3 , K_2CO_3 или $(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$) и добавьте к нему 3-4 капли раствора хлорида бария BaCl_2 . Разделите осадок в две пробирки. В первую пробирку добавьте 1-2 мл CH_3COOH (2 н), а в другую - 1-2 мл HCl (2 н).

Запишите наблюдения и уравнения реакций в молекулярном и ионно-молекулярном виде.

б) Минеральные кислоты HCl, HNO₃ и H₂SO₄ выделяют из карбонатов свободную угольную кислоту H₂CO₃, которая распадается на CO₂ и H₂O. Образующийся CO₂ можно обнаружить по помутнению известковой (Ca(OH)₂) или баритовой воды:



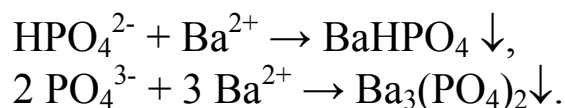
Предел обнаружения 10 мкг/мл.

Выполнение реакции. Реакцию лучше проводить в двухходовой пробирке. В одно из колен сосуда поместите 4-5 капель насыщенного раствора Ca(OH)₂ или баритовой воды, в другое колено - 5-6 капель раствора любого карбоната и добавьте туда же 5-6 капель HCl (2 н). Закройте сосуд пробкой и наблюдайте образование осадка в колене с раствором гидроксида кальция.

Запишите наблюдения и уравнения реакций в молекулярном и ионно-молекулярном виде.

2.9.3 Реакции PO₄³⁻, HPO₄²⁻

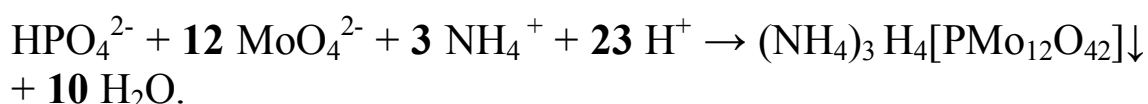
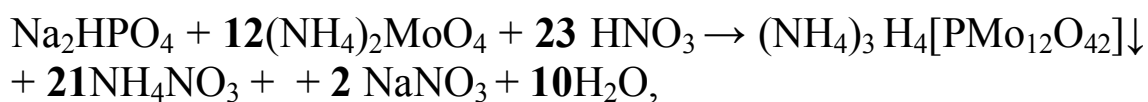
а) Хлорид бария образует с растворимыми солями фосфорной кислоты белые осадки гидрофосфата бария BaHPO₄ (pH = 7-9) или фосфата бария Ba₃(PO₄)₂ (pH > 9), которые растворяются в минеральных кислотах:



Выполнение реакции. Поместите в пробирку 3-4 капли раствора гидрофосфата натрия Na₂HPO₄ и добавьте 2-3 капли раствора хлорида бария BaCl₂. Проверьте растворимость полученного осадка в минеральных кислотах (кроме H₂SO₄), например, в HCl и в CH₃COOH.

Запишите наблюдения и уравнения реакций в молекулярном и ионно-молекулярном виде.

б) Молибденовая жидкость (раствор молибдата аммония (NH₄)₂MoO₄ в азотной кислоте) в присутствии нитрата аммония NH₄NO₃ при нагревании образует с фосфат-ионом PO₄³⁻ желтый кристаллический осадок фосфоромолибдата аммония (NH₄)₃ H₄[PMo₁₂O₄₂], легко растворяющийся в щелочах и аммиаке и нерастворимый в азотной кислоте:



Предел обнаружения 0,5 мкг/мл.

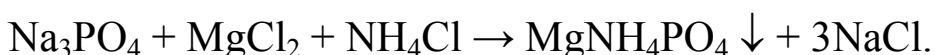
Выполнение реакции. Поместите в пробирку 5-6 капель раствора молибдата аммония и нагрейте ее на водяной бане. Добавьте к теплomu раствору молибдата аммония 2-3 капли раствора HNO_3 (2н) и несколько кристаллов NH_4NO_3 (для уменьшения растворимости осадка). К полученной смеси прибавьте 2-3 капли раствора H_3PO_4 или любой ее соли.

Так как осадок растворяется в избытке H_3PO_4 или Na_2HPO_4 , то следует брать избыток молибденовой жидкости. При малой концентрации фосфат-ионов осадок может не образоваться, но раствор при этом окрасится в желтый цвет.

Запишите наблюдение и уравнение реакции в молекулярном и ионно-молекулярном виде.

Если в растворе присутствуют восстановители (S^{2-} , Sn^{2+} , Fe^{2+} и др.), которые восстанавливают ион MoO_4^{2-} до молибденовой сини (смесь соединений молибдена разных степеней окисления), то раствор окрасится в синий цвет. Для удаления восстановителей предварительно необходимо прокипятить 2-3 капли исследуемого раствора с 1-2 каплями концентрированной азотной кислоты, а затем провести реакцию открытия фосфат-иона.

в) При действии магниезальной смеси (раствор хлорида магния, содержащий аммиак и хлорид аммония) на нейтральный или слабощелочной раствор фосфатов выпадает белый кристаллический осадок аммониймагнийфосфата NH_4MgPO_4 . Осадок растворим в кислотах и нерастворим в аммиаке. Мешают определению большинство катионов, образующих труднорастворимые фосфаты: Fe^{3+} , Al^{3+} , Cr^{3+} , Zn^{2+} , Bi^{3+} и др.



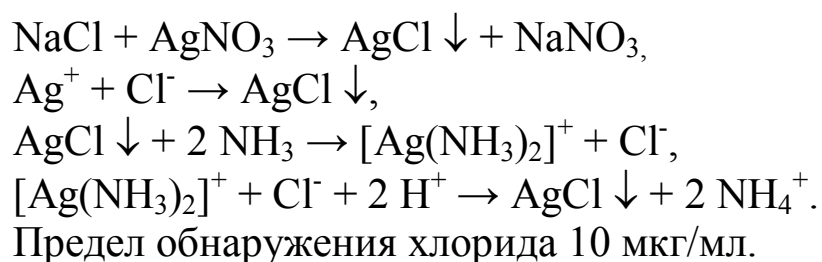
Предел обнаружения 5 мкг/мл.

Выполнение реакции. К 1-2 каплям исследуемого раствора добавить 2-3 капли магниезальной смеси. В присутствии фосфат-ионов выпадает белый осадок.

Лабораторная работа №9 Реакции анионов Cl⁻, Br⁻, I⁻, S²⁻

2.9.7 Реакции Cl⁻

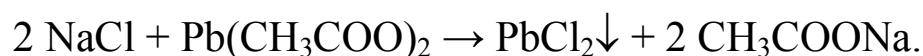
а) **Ион серебра Ag⁺ (нитрат серебра)** образует с хлорид-ионом Cl⁻ белый творожистый осадок хлорида серебра AgCl, нерастворимый в воде и кислотах. Осадок хлорида серебра AgCl легко растворяется в растворе аммиака с образованием комплексного соединения [Ag(NH₃)₂]Cl. При действии азотной кислоты комплексный ион [Ag(NH₃)₂]⁺ разрушается и снова выпадает осадок хлорида серебра AgCl:



Выполнение реакции. Поместите в пробирку 4-5 капель раствора любого хлорида (NaCl, или KCl, или NH₄Cl) и прибавьте 2-3 капли раствора нитрата серебра AgNO₃. К образовавшемуся осадку хлорида серебра AgCl прибавьте по каплям раствор аммиака NH₃ (25%) до полного растворения осадка. К полученному бесцветному раствору комплексного соединения добавьте по каплям азотную кислоту до появления белого осадка (pH < 7).

Запишите наблюдения и уравнения реакций в молекулярном и ионно-молекулярном виде.

б) **Ацетат свинца** образует с хлорид-ионами малорастворимый в холодной воде осадок, который заметно растворим в горячей воде:

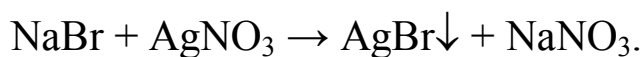


Предел обнаружения 25 мкг/мл.

Выполнение реакции. К 2-3 каплям исследуемого раствора добавить 3-4 капли раствора ацетата свинца. Сразу появляется белый кристаллический осадок PbCl₂. Раствор с осадком нагреть, перемешивая стеклянной палочкой. Дать постоять несколько секунд и слить горячую прозрачную жидкость. При медленном охлаждении раствора выделяются игольчатые кристаллы хлорида свинца.

2.9.8 Реакции Br⁻

а) **Ион серебра Ag⁺ (нитрат серебра)** образует с бромид-ионами желтоватый творожистый осадок бромида серебра:

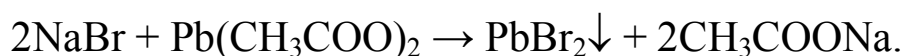


Бромид серебра не растворяется в азотной кислоте, плохо растворим в растворах аммиака и практически нерастворим в растворе карбоната аммония (отличие от AgCl).

Предел обнаружения бромида 5 мкг/мл.

Выполнение реакции. К 1-2 каплям исследуемого раствора добавить 1 каплю нитрата серебра. В присутствии бромид-ионов выпадает желтоватый осадок.

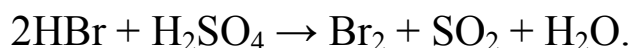
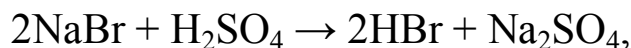
б) Ацетат свинца из раствора солей брома осаждает белый осадок PbBr_2 , нерастворимый в HNO_3 , растворимый в едких щелочах и ацетате аммония:



Предел обнаружения 20 мкг/мл.

Выполнение реакции. К 2-3 каплям исследуемого раствора добавить 3-4 капли раствора ацетата свинца. Сразу появляется белый кристаллический осадок PbBr_2 .

в) Концентрированная серная кислота при действии на бромиды выделяет бромоводород (**вытяжной шкаф!**), который частично окисляется до свободного брома:

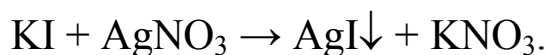


Предел обнаружения 5 мкг/мл.

Выполнение реакции. К 1-2 каплям исследуемого раствора или небольшому количеству сухой соли добавить 2-3 капли концентрированной серной кислоты. В присутствии бромид-ионов появляются бурые пары брома.

2.9.9 Реакции I^-

а) Ион серебра Ag^+ (нитрат серебра) образует с иодид-ионами желтый осадок иодида серебра:

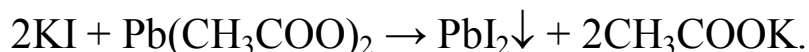


Иодид серебра не растворяется в азотной кислоте и аммиаке (отличие от AgCl и AgBr) и растворяется в растворах тиосульфата и цианида натрия вследствие образования очень прочных комплексных ионов AgS_2O_3^- , $\text{Ag}(\text{S}_2\text{O}_3)^{3-}$, $\text{Ag}(\text{CN})_2^-$.

Предел обнаружения 1 мкг/мл.

Выполнение реакции. К 1-2 каплям исследуемого раствора добавить 1 каплю нитрата серебра. В присутствии иодид-ионов выпадает желтый осадок.

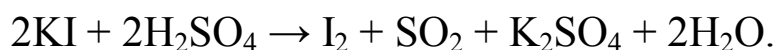
б) Ацетат свинца осаждает I⁻ в виде золотистого или желтого осадка PbI₂:



Предел обнаружения 10 мкг/мл.

Выполнение реакции. К 3-4 каплям иодида калия добавить 2-3 капли раствора Pb²⁺. Выпадает желтый осадок иодида свинца. Если полученный осадок растворить в нескольких мл воды с добавлением 2 капель HNO₃ (2н), а затем охладить погружением пробирки в воду, то PbI₂ снова выпадет в виде блестящих золотистых кристаллов («золотой дождь»).

в) Концентрированная серная кислота взаимодействует с иодидами с образованием свободного иода:



Предел обнаружения в присутствии крахмала 0,1 мкг/мл.

Выполнение реакции. К 1-2 каплям исследуемого раствора добавить 2 капли концентрированной серной кислоты. В присутствии иодид-ионов образуется коричневая окраска раствора.

г) Соли меди (II) окисляют иодид-ион до свободного иода:

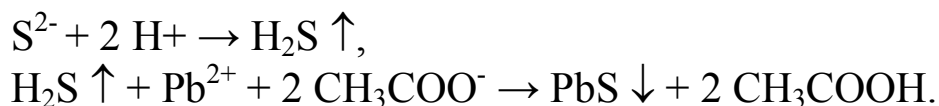


Предел обнаружения в присутствии крахмала 0,1 мкг.

Выполнение реакции. К 1-2 капле исследуемого раствора добавить 2-3 капли соли меди (II). В присутствии иодид-ионов выпадает серый осадок иодида меди (I) и выделяется свободный иод.

2.9.10 Реакции S²⁻

а) Разбавленные растворы соляной и серной кислот разлагают сульфиды с выделением сероводорода H₂S. Сероводород может быть обнаружен по запаху или почернению фильтровальной бумаги, смоченной ацетатом свинца Pb(CH₃COO)₂:



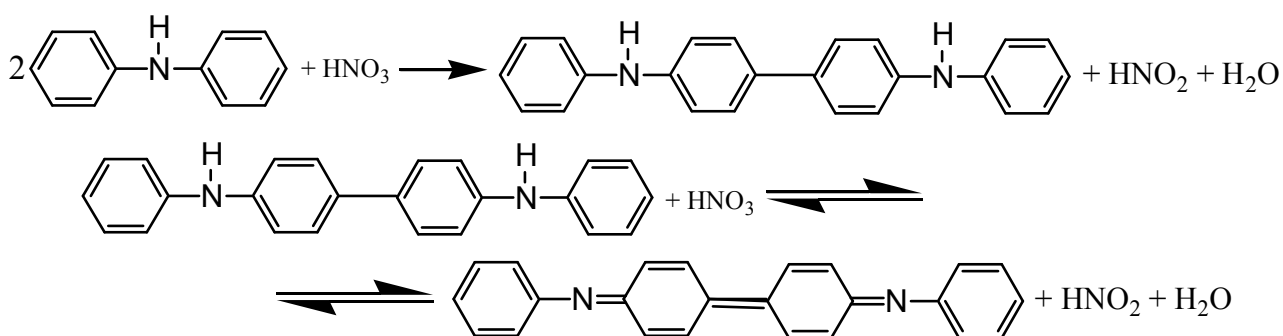
Выполнение реакции. Поместите в пробирку 2-3 капли раствора соли (Na_2S , или K_2S , или $(\text{NH}_4)_2\text{S}$) и прибавьте 3-4 капли раствора серной (2н) или соляной (2н) кислот. Образующийся H_2S определите по запаху или поднесите к краю пробирки фильтровальную бумагу, смоченную ацетатом свинца (на бумаге появится черное пятно сульфида свинца).

Запишите наблюдения и уравнения реакций в молекулярном и ионно-молекулярном виде.

Лабораторная работа №10 Реакции анионов NO_3^- , NO_2^- , CH_3COO^-

2.9.11 Реакции NO_3^-

а) Дифениламин ($\text{C}_6\text{H}_5)_2\text{NH}$ в присутствии концентрированной серной кислоты (**будьте осторожны!**) окисляется нитрат ионом NO_3^- до соединения, имеющего темно - синюю окраску:



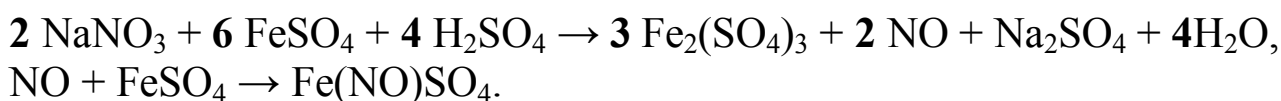
Открытию NO_3^- с помощью этой реакции мешают ионы-окислители NO_2^- , $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$, MnO_4^- , Ce^{4+} .

Предел обнаружения 0,5 мкг/мл.

Выполнение реакции. В небольшую фарфоровую чашку (или на предметное стекло) поместить 4-5 капель раствора дифениламина в серной кислоте. Туда же внести 1-2 капли раствора любого нитрата (NaNO_3 , или KNO_3 , или др.) Наблюдайте появление интенсивной синей окраски.

Запишите наблюдение в тетрадь.

б) Сульфат железа (II) (соль Мора) в сернокислом растворе в присутствии иона NO_3^- дает соединение темно-коричневого цвета:



Ее проведению мешают окислители NO_2^- , $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$, MnO_4^- , а также ионы Cl^- , Br^- , I^- , SCN^- , SO_3^{2-} , $\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$.

Предел обнаружения 2,5 мкг/мл.

Выполнение реакции. В пробирку поместить несколько кристаллов $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ и 2 капли раствора любого нитрата (NaNO_3 , или KNO_3 , или др.). Затем, держа пробирку наклонно, осторожно по стенкам прибавить 1 каплю концентрированной серной кислоты H_2SO_4 . Внизу пробирки кристаллы сульфата железа (II) окружаются темно-коричневым кольцом.

Лабораторная работа №12 Контрольная задача №3

*Анализ раствора смеси анионов 1 - 3 аналитических групп
дробным методом (SO_4^{2-} , CO_3^{2-} , HPO_4^{2-} , Cl^- , Br^- , I^- , NO_3^-)*

Таблица 2.8 Аналитическая классификация анионов

Группа	Анионы	Групповой реагент	Осадки
1	SO_4^{2-} , CO_3^{2-} , HPO_4^{2-}	Раствор BaCl_2 (pH = 7-9)	BaSO_4 , BaCO_3 , BaHPO_4 (белого цвета)
2	Cl^- , Br^- , I^-	Раствор AgNO_3 в присутствии HNO_3	AgCl (белый), AgBr , AgI (желтый)
3	NO_3^-	-	Синее окрашивание с $(\text{C}_6\text{H}_5)_2\text{NH}$

Ход анализа задачи №3

1. Изучить классификацию анионов согласно различной растворимости бариевых и серебряных солей (таблица 2.7; 2.8).

2. Получить у преподавателя контрольную задачу (X_0) – раствор для анализа на присутствие смеси анионов (в растворе могут присутствовать SO_4^{2-} , CO_3^{2-} , HPO_4^{2-} , Cl^- или Br^- или I^- ; NO_3^-). Исключается совместное присутствие анионов HPO_4^{2-} и I^- .

3. Исследование анализируемого раствора (X_0) начинают с предварительных испытаний, которые проводятся в отдельных рабочих пробирках с очень малыми количествами раствора (1-3 капли).

4. Определение pH раствора позволяет сделать ряд предварительных выводов: а) если $\text{pH} \leq 2$ - в растворе не могут присутствовать анионы летучих и неустойчивых кислот, т.е. CO_3^{2-} , SO_3^{2-} , NO_2^- . Кроме

того, в кислой среде не может сосуществовать пара анионов Γ и NO_2^- ;
б) если реакция среды – щелочная, то в растворе могут присутствовать все рассматриваемые анионы.

5. Проведение испытания на присутствие **анионов 1 группы** (SO_4^{2-} , CO_3^{2-} , HPO_4^{2-}).

К 2 каплям анализируемого раствора (X_0) прибавить 2 капли раствора BaCl_2 . Выпадение осадка указывает на присутствие анионов I группы.

6. Приступить к обнаружению аниона этой группы, проводя специфические реакции обнаружения анионов (SO_4^{2-} , CO_3^{2-} , HPO_4^{2-}).

7. Если осадок не образовался, то перейти к испытанию на присутствие анионов **2 группы** (Cl^- , Br^- , Γ).

8. Проведение испытания на присутствие **анионов 2 группы** (Cl^- , Br^- , Γ).

К 2 каплям анализируемого раствора (X_0) прибавить 1 каплю азотной кислоты (2 н) и добавить 1 каплю раствора AgNO_3 . Выпадение осадка указывает на присутствие анионов 1 группы. Обратить внимание на цвет осадка. Если осадок желтоватого цвета, приступить к обнаружению аниона этой группы, проводя специфические реакции на ионы Br^- , Γ .

9. Если осадок не образовался, то перейти к испытанию на присутствие аниона **3 группы** (NO_3^-).

10. Анион **3 группы** (NO_3^-) обнаруживают реакцией с дифениламином.

11. Результаты анализа на присутствие анионов 1, 2 и 3 аналитических групп проверить у преподавателя. Составить отчет о проделанной работе в лабораторном журнале.

12. Составить уравнения проведенных реакций в молекулярном, ионно-сокращенном виде.

2.10 Анализ сложных твердых веществ (сухой соли)

Анализом неизвестного вещества устанавливают, какие катионы и анионы входят в его состав, и на основании этого составляют *химическую формулу* вещества.

При исследовании сухого вещества необходимо разделить его на три части: **первая** – для обнаружения катиона, **вторая** – для обнаружения аниона и **третья** – для проверки или повторения опыта.

Анализируемое вещество может быть в жидком или твердом виде. В любом случае для проведения анализа необходимо перевести его в раствор, а затем провести анализ катионов и анионов.

2.10.1 Подготовка вещества к анализу

Полученное для анализа вещество следует тщательно измельчить. Комковатые материалы разбивают на мелкие куски и растирают их в агатовой или фарфоровой ступке. Отбрасывать трудно растирающиеся частицы вещества недопустимо. В случае необходимости растертое вещество время от времени просеивают через мелкое сито, а остаток продолжают измельчать.

Если для анализа дана сухая соль - необходимо испытать ее растворимость в воде, кислотах и щелочах

2.10.2 Предварительные испытания

Предварительные испытания позволяют сделать вывод о наличии или отсутствии определенных компонентов до проведения систематического анализа, что может значительно облегчить правильный выбор хода анализа исследуемого вещества. К числу предварительных испытаний относится органолептическая оценка.

Органолептическая оценка заключается в определении физических свойств анализируемого объекта. При этом обращают внимание на внешний вид вещества, однородность состава, агрегатное состояние, форму частиц. **На вкус пробовать категорически запрещается в виду возможной ядовитости вещества!**

2.10.3 Испытания на растворимость

Полученную у преподавателя контрольную задачу на анализ сухой соли, прежде всего, необходимо перевести в раствор. Поэтому анализ надо начинать с испытания на растворимость соли в воде, кислотах и щелочах.

1. Проба на растворимость в воде

Несколько кристаллов вещества помещают в пробирку и приливают 1 мл воды. Смесь взбалтывают и, если вещество не растворяется в холодной воде, содержимое пробирки нагревают, рассматривая окраску раствора (**таблица 2.9**). Следует учитывать возможность взаимодействия ионов в водном растворе между собой с образованием осадка, если даже каждая соль в отдельности растворима (например, BaCl_2 и Na_2SO_4). Возможен вариант частичного растворения вещества в воде. Для проверки этого несколько капель раствора выпаривают на часовом стекле.

2. Проба на растворимость в кислотах

Если вещество в воде не растворяется, то его подвергают действию кислот - соляной или серной (сначала - разбавленной, а в случае дальнейшего нерастворения – концентрированной).

Взять такое же количество сухой соли и обработать его в пробирке 10-12 каплями раствора соляной кислоты (2 н); если нужно нагреть. При отрицательном результате опыта провести растворение соли в растворе азотной кислоты (2н), далее в более концентрированных кислотах. Выбрав растворитель, приступить к предварительному испытанию.

При этом помимо перевода вещества в раствор можно получить ряд параллельных наблюдений. Так, например, если вещество содержит Br^- и I^- -ионы, то при действии на него концентрированной серной кислоты (осторожно, прибавлять по каплям!) можно наблюдать выделение свободных галоидов. Если же имеются ионы CO_3^{2-} , SO_3^{2-} , $\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$, NO_2^- , CH_3COO^- , S^{2-} , их можно открыть действием разбавленной серной кислоты (таблица 2.10).

Таблица 2.10 Действие серной кислоты (разбавл.) на ионы

Присутствующие ионы	Выделяющийся газ	Свойства газа
CO_3^{2-}	CO_2	вызывает помутнение известковой или баритовой воды.
SO_3^{2-} , $\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$	SO_2	имеет характерный запах горячей серы.
NO_2^-	NO_2	красно-бурые пары.
CH_3COO^-	пары CH_3COOH	характерный запах уксуса.
S^{2-}	H_2S	запах тухлых яиц.

3. Проба на растворимость в щелочах

Этот тест часто дает возможность прогнозировать присутствие некоторых катионов или их групп в растворе. Для этого к нескольким каплям раствора прибавляют по каплям раствор щелочи и наблюдают цвет выпавшего осадка (таблица 2.11), а также его отношение к избытку реактива (NaOH и NH_4OH).

Таблица 2.11 Действие NaOH и NH₄OH на ионы

Катионы	Цвет выпавшего осадка при действии NaOH	Отношение осадка к избытку NaOH	Отношение осадка к избытку NH₄OH
Al ³⁺ , Pb ²⁺ , Sb ³⁺	белый	растворим	нерастворим
Sb ⁵⁺ , Sn ²⁺ , Sn ⁴⁺	белый	растворим	растворим
Zn ²⁺	белый	растворим	растворим
Bi ³⁺ , Mg ²⁺	белый	нерастворим	нерастворим
Mn ²⁺	белый, бурет на воздухе	нерастворим	нерастворим
Fe ²⁺	бледно-зеленый	нерастворим	нерастворим
Cr ³⁺	серо-зеленый	растворим	нерастворим
Cu ²⁺	синий	нерастворим	растворим
Ag ⁺	желто-бурый	нерастворим	растворим
Hg ²⁺	желтый	нерастворим	нерастворим
Fe ³⁺	красно-бурый	нерастворим	нерастворим

2.10.4 Предварительный анализ вещества, растворимого в воде

1. По таблице растворимости сделать заключение, какие соли могут присутствовать в растворе.

2. Обратить внимание на окраску раствора (таблица 2.9). Отсутствие окраски дает возможность предположить, что в растворе нет катионов Cr³⁺, Fe²⁺, Fe³⁺, Mn²⁺, Cu²⁺, Co²⁺, Ni²⁺.

Примечание: в разбавленных растворах окраска ионов Fe²⁺ и Mn²⁺ не наблюдается.

3. На основании цвета раствора сделайте предположение о возможном присутствии ионов.

4. С помощью универсального индикатора определите pH раствора:

а) **щелочная реакция раствора** свидетельствует о присутствии в анализируемом растворе гидроксидов или солей сильных оснований и слабых кислот;

б) **кислая среда** указывает на присутствии в растворе свободных кислот, кислых солей или солей сильных кислот и слабых оснований;

в) нейтральная реакция указывает, что в растворе могут быть соли сильных кислот и сильных оснований или соли слабых кислот и слабых оснований.

5. Дробным методом проведите открытие ионов, обнаружению которых не мешают другие ионы:

Fe^{2+} - реакция с гексацианоферратом (III) калия;

Fe^{3+} - реакция с гексацианоферратом (II) калия и роданидом аммония;

Mn^{2+} - реакция с висмутатом натрия в присутствии азотной кислоты.

6. После предварительного испытания раствора приступить к открытию катионов и анионов аналитическими реакциями.

Лабораторная работа №13 Контрольная задача №4

Анализ индивидуального вещества (сухой соли) согласно сульфидной классификации катионов

1. Полученное у преподавателя для анализа вещество следует тщательно измельчить. Комковатые материалы разбивают на мелкие куски и растирают их в агатовой или фарфоровой ступке.

2. Особое внимание стоит уделить цвету вещества, т.к. соли многих катионов и анионов имеют характерную окраску (**таблица 2.9**), что помогает сделать предварительные выводы.

3. Полученную сухую соль прежде всего необходимо перевести в раствор. Поэтому анализ надо начинать с испытания на растворимость соли в воде, кислотах и щелочах (**п.2.10.3**)

4. Если вещество растворимо в воде, провести предварительный анализ раствора (**п.2.10.4**).

5. После предварительного испытания раствора приступить к открытию катионов и анионов аналитическими реакциями.

6. Обнаружение катионов (из отдельных проб раствора при помощи групповых реактивов определить, катионы каких групп (согласно сульфидной классификации) присутствуют в растворе) (**таблица 2.4; 2.5**).

7. Проведение испытания на присутствие катиона 3 группы:

К 2 каплям анализируемого раствора прибавить по 1 капле растворов NH_4Cl (2н) и NH_4OH (2н) (или 2 капли раствора готовой буферной смеси (NH_4OH и NH_4Cl)) для создания ($\text{pH} = 9$), после чего в пробирку добавить 3 капли свежеприготовленного раствора $(\text{NH}_4)_2\text{S}$. Переме-

шать стеклянной палочкой и нагреть раствор на водяной бане (60-70 °С). Выпадение осадка указывает на присутствие катиона 3 группы.

8. Обратить внимание на цвет осадка, поскольку цвет образовавшегося осадка позволяет сделать предположительное заключение о наличии определенных видов катионов (**таблица 2.5**) и указывает, какие качественные реакции нужно проделать для окончательного установления катиона 3 группы.

9. Исходя из цвета осадка, приступить к обнаружению катиона, проводя специфические реакции обнаружения катионов (Al^{3+} , Fe^{2+} , Fe^{3+} , Mn^{2+} , Zn^{2+}).

10. Если осадок не образовался, то перейти к испытанию на присутствие **катиона 2 группы** (**таблица 2.4**).

11. Проведение испытания на присутствие **катиона 2 группы**:

К 2 каплям анализируемого раствора прибавить по 1 капле растворов NH_4Cl (2н) и NH_4OH (2н) (или 2 капли раствора готовой буферной смеси (NH_4OH и NH_4Cl)) для создания ($\text{pH} = 9$), после чего в пробирку добавить 3 капли $(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$. Перемешать стеклянной палочкой и нагреть раствор на водяной бане (60-70 °С). Выпадение осадка указывает на присутствие катиона 2 группы (Ba^{2+} или Ca^{2+}).

12. Приступить к обнаружению катиона этой группы, проводя специфические реакции для катионов 2 группы (Ba^{2+} или Ca^{2+}).

13. Если осадок не образовался, то перейти к испытанию на присутствие **катиона 1 группы**, проводя последовательно специфичные реакции обнаружения иона аммония NH_4^+ , далее ионов калия K^+ или магния Mg^{2+} .

14. Результаты анализа на присутствие катиона 1, 2 и 3 аналитических групп проверить у преподавателя.

15. *Обнаружение анионов:* установление присутствия тех или иных катионов в исследуемом растворе значительно облегчает обнаружение анионов. Пользуясь таблицей растворимости, можно заранее предсказать наличие в исследуемом растворе отдельных анионов.

Например, если соль хорошо растворяется в воде и в нейтральном растворе обнаружен катион бария Ba^{2+} , то это раствор не может содержать SO_4^{2-} , CO_3^{2-} , HPO_4^{2-} , которые образуют с ионом бария малорастворимые соли.

Если соль не растворима в воде и обнаружен катион Ba^{2+} , то это раствор не может содержать Cl^- , Br^- , I^- и NO_3^- , т.к. эти анионы образуют с ионом бария растворимые соли.

16. Определение pH раствора позволяет сделать ряд предварительных выводов:

если $\text{pH} \leq 2$ - в растворе **не могут** присутствовать анионы летучих и неустойчивых кислот, т.е. CO_3^{2-} , SO_3^{2-} , NO_2^- . Кроме того, в кислой среде не может сосуществовать пара анионов I^- и NO_2^- ;

если реакция среды – щелочная, то в растворе могут присутствовать все рассматриваемые анионы.

17. Повторить классификацию анионов согласно различной растворимости бариевых и серебряных солей (**таблица 2.7; 2.8**).

18. Проведение испытания на присутствие **аниона 1 группы** (SO_4^{2-} , CO_3^{2-} , HPO_4^{2-}).

К 2 каплям анализируемого раствора прибавить 2 капли раствора BaCl_2 . Выпадение осадка указывает на присутствие аниона 1 группы.

19. Приступить к обнаружению аниона этой группы, проводя специфичные реакции обнаружения анионов (SO_4^{2-} , CO_3^{2-} , HPO_4^{2-}).

20. Если осадок не образовался, то перейти к испытанию на присутствие аниона 2 группы (Cl^- , Br^- , I^-).

21. Проведение испытания на присутствие **аниона 2 группы** (Cl^- , Br^- , I^-).

К 2 каплям анализируемого раствора прибавить 1 каплю азотной кислоты (2 н) и добавить 1 каплю раствора AgNO_3 . Выпадение осадка указывает на присутствие аниона 2 группы. Обратить внимание на цвет осадка. Если осадок желтоватого цвета, приступить к обнаружению аниона этой группы, проводя специфичные реакции на ионы Br^- , I^- .

22. Если осадок не образовался, то перейти к испытанию на присутствие аниона 3 группы (NO_3^-).

23. Анион 3 группы (NO_3^-) обнаруживают реакцией с дифениламином.

24. Результаты анализа на присутствие аниона 1, 2 и 3 аналитических групп проверить у преподавателя.

25. Составить *химическую формулу соли* и сообщить преподавателю формулу и название открытого индивидуального вещества (сухой соли).

26. Составить отчет о проделанной работе в лабораторном журнале.

27. Составить уравнения проведенных реакций в молекулярном, ионно-сокращенном виде.

ГЛАВА 3 КОЛИЧЕСТВЕННЫЙ АНАЛИЗ

3.1 Методы количественного анализа

Количественный анализ изучает методы определения количества составных частей (элементов, ионов, молекул, радикалов, функциональных групп и т.д.) в анализируемом образце (веществе, сложном материале, минерале, горной породе).

В количественном анализе выделяют методы химические, физические и физико-химические. Отнесение метода к той или иной группе зависит от того, в какой мере определение химического состава вещества данным методом основано на использовании химических или физических процессов, или сочетание тех и других процессов.

Химические методы основаны на следующих превращениях: образование осадка или растворение осадка, образование окрашенного соединения или изменение цвета раствора, образование газообразных веществ. К этим методам относятся гравиметрический (весовой), титриметрический (объемный) и газовый анализ.

Физические и физико-химические методы включают оптические, электрохимические, масс-спектральный, хроматографический, радиометрический и др.

3.2 Метрологические характеристики методов анализа

Известно, что при любых измерениях есть погрешности. Экспериментатору необходимо уметь оценить погрешности отдельных операций, стадий и химического анализа в целом.

Погрешности подразделяют на *систематические*, *случайные* и *грубые* ошибки.

Источником *систематических погрешностей* могут быть неправильно градуированные приборы, мерная посуда, загрязненные реактивы и т.д. Погрешности этого типа постоянны во всех измерениях и имеют постоянный знак (либо все измерения завышены, либо занижены). Для получения достоверного результата систематические погрешности должны быть выявлены, учтены или устранены.

Случайные погрешности появляются в результате неконтролируемых экспериментатором изменений в ходе эксперимента. Они обусловлены ограниченной точностью используемых приборов, несовершенностью навыков и органов чувств экспериментатора. Устранить случайные погрешности невозможно, поэтому их оценивают, используя приемы математической статистики.

Грубые ошибки (промахи) обусловлены личностными качествами экспериментатора: невнимательностью, небрежностью, неправильно выполненными экспериментальными операциями и т.д. При обработке результатов измерений грубые ошибки необходимо выявлять и исключать из обработки.

Выбор метода анализа для решения аналитической задачи определяется совокупностью метрологических характеристик метода.

Метрологические характеристики:

- нижняя граница определяемых содержаний;
- правильность;
- сходимость;
- воспроизводимость;
- чувствительность;
- предел обнаружения;
- интервал определяемых содержаний.

Для всех этих характеристик может быть дана количественная оценка.

3.3 Посуда объёмного анализа и правила обращения с ней

Выполнение химического анализа объёмным методом требует точного измерения объёмов растворов. Для этой цели служит специальная мерная посуда. Для точного измерения объёма растворов в титриметрическом анализе применяют измерительную (мерную) посуду: мерные колбы, бюретки, пипетки. Для титрования используют конические колбы на 250 мл.

1. Мерные колбы представляют собой плоскодонные сосуды шарообразной или грушеобразной формы с узким длинным горлом. На горле имеется кольцевая метка, до которой нужно заполнить колбу, чтобы объём раствора был равен обозначенному на фабричном клейме.

Наиболее часто применяют мерные колбы емкостью: 1000, 500, 250, 200, 100 и 50 мл. Объём на колбе обозначают в мл при температуре +20°C.

Мерные колбы предназначены для приготовления растворов точной концентрации, для разбавления растворов до точно заданного объёма. Мерную колбу заполняют раствором таким образом, чтобы нижний край мениска бесцветной жидкости (или верхний край мени-

ска окрашенной жидкости), метка и глаз наблюдающего находились на одной линии.

Правила обращения с мерными колбами:

- работать с совершенно чистой колбой;
- колбу брать только за горло и обязательно выше метки, чтобы не изменить температуру раствора и колбы;
- раствор или воду наливать до метки, чтобы вогнутый мениск жидкости касался кольцевой метки своей нижней частью;
- для правильного наполнения колбу держать так, чтобы метка находилась точно на уровне глаз (в этом положении кольцевая метка видится отрезком прямой).

2. Пипетки – представляют собой длинные стеклянные трубки малых диаметров, имеющие оттянутый носик и, возможно, расширение в средней части трубки. Применяются для точного отмеривания и перенесения из одного сосуда в другой небольших объемов растворов. При этом пипетки с расширением (пипетки Мора) имеют одну кольцевую метку для перенесения только одного объема раствора. Цилиндрические пипетки градуированы на мл и их доли и предназначены для перенесения разных объемов растворов (в пределах градуировки).

Градуированные пипетки малого объема (1-2 мл), изготовленные из стеклянной трубки очень малого диаметра с ценой деления 0,01- 0,05 мл, называются *микропипетками* и применяются при работе с очень малыми объемами растворов. Пипетки при изготовлении градуируются на слив, поэтому объем раствора, вылитого из пипетки, соответствуют градуировке.

Правила обращения с пипетками:

- работать с совершенно чистой пипеткой;
- при высасывании воздуха из пипетки оттянутый носик должен быть до дна погружен в раствор;
- как только раствор в пипетке поднимается выше метки, быстро вынуть верхний конец изо рта и закрыть отверстие указательным пальцем;
- держа вертикально пипетку так, чтобы метка (нулевая метка) находилась на уровне глаз, слегка ослабить нажим указательного пальца, чтобы раствор вытекал каплями в сосуд до тех пор, пока нижний мениск коснется метки (нулевой метки);
- усилить нажим указательного пальца, прекратить вытекание раствора;

- ввести оттянутый носик пипетки в колбу или стакан, куда требуется перенести порцию раствора (не касаясь стенок сосуда), ослабить нажим указательного пальца и слить раствор или весь, или до требуемого деления;
- при сливании всего раствора нельзя выдувать из кончика пипетки удерживаемую капиллярными силами каплю раствора, так как пипетка градуирована на свободный слив;
- осмотреть пипетку, и, если на внутренней поверхности остались капли раствора, пипетку промыть моющей смесью, водопроводной водой и дистиллированной водой, отмеривание повторить чистой пипеткой.

3. Бюретки представляют собой градуированные по высоте на мл и их доли длинные стеклянные трубки с оттянутым носиком, перед которым имеется стеклянный кран или отрезок резинового шланга, перекрываемые металлическим зажимом снаружи или стеклянным шариком внутри.

Бюретка предназначена для титрования или для отмеривания небольших порций растворов в серийных анализах и служат для точного измерения объема раствора, израсходованного на титрование.

Правила работы с бюретками:

- чистую бюретку, промытую водопроводной, а затем дистиллированной водой, укрепляют в штативе в строго вертикальном положении;
- перед началом работы бюретку промывают тем раствором, которым ее заполняют. Обычно этим раствором является раствор титранта (рабочий раствор);
- перед каждым новым титрованием бюретку заполняют до верхнего (нулевого) деления, предварительно заполнив раствором нижний оттянутый конец;
- в момент отсчета показаний бюретки глаз экспериментатора должен находиться на уровне мениска. Отсчет проводят по нижнему (для бесцветных растворов) или по верхнему (для окрашенных растворов) краю мениска;
- раствор из бюретки при титровании приливать по каплям, не допуская вытекания струей, а титруемый раствор в колбе постоянно перемешивать;
- титрование нужно проводить несколько раз до получения результатов, которые отличаются не более чем на 0,1 мл.

Кроме мерных колб, пипеток и бюреток в объемном анализе применяют обычную химическую посуду, а для грубых измерений используют мерные цилиндры и мензурки.

3.4 Титриметрический или объемный анализ

Титриметрическим анализом называют метод количественного химического анализа, который основан на точном измерении объема реактива известной концентрации, необходимого для реакции с данным количеством определяемого вещества.

Метод заключается в том, что к раствору определяемого вещества **А** постепенно прибавляют раствор реактива **В** известной концентрации. Добавление реактива **В** продолжается до того момента, пока его количество не станет эквивалентным количеству реагирующего с ним определяемого вещества **А**.

Количественные определения с помощью этого метода выполняются очень быстро. Момент окончания реакции, когда взаимодействующие вещества полностью прореагируют между собой, называется **точкой эквивалентности**. В этот момент количества прореагировавших веществ эквивалентны.

Титрование - это процесс постепенного приливания одного раствора к другому для определения концентрации одного из этих растворов. При титровании добавляют количество вещества титранта эквивалентное количеству определяемого вещества.

Титрант (титрованный или рабочий раствор или вторичный стандарт) - это раствор с точно известной концентрацией. Титрантом в зависимости от метода могут быть кислота, щелочь, перманганат калия, йод и др., т.е. растворы веществ, точные концентрации которых приготовить нельзя по навеске.

Минеральные кислоты (HCl , H_2SO_4 ...) выделить в чистом виде невозможно. Щелочи (NaOH , KOH) имеют непостоянный состав, так как, поглощая из воздуха CO_2 и влагу, изменяют состав при хранении и взвешивании. Поэтому раствор титранта готовят примерной концентрации и затем титруют раствором подходящего **стандартного вещества**, которое должно удовлетворять *следующим требованиям*:

а) быть устойчивым при хранении, как в твердом состоянии, так и в растворе;

б) строго соответствовать определенной формуле, хорошо очищаться.

Установление точной концентрации титранта по **стандартному раствору (первичному стандарту)** называется **стандартизацией титранта** (рабочего раствора).

Раствор точной концентрации называется **титрованным**. Он может быть приготовлен и тогда он называется **приготовленный стандартный раствор** или **первичный стандарт** или его можно приготовить из **фиксанала**.

Фиксанал - это запаянная стеклянная ампула с углублениями, в которую помещено точное количество моль эквивалентов массы вещества. Промышленность выпускает фиксаналы с различными веществами в виде растворов (HCl, KOH...), так и в виде сухих веществ (KMnO₄, Na₂C₂O₄ ...).

Содержимое ампулы **фиксанала** количественно переносят в мерную колбу определенного объема и доводят водой до метки. Закрывают пробкой и хорошо перемешивают.

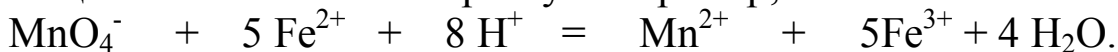
Можно готовить стандартный раствор из **точной навески установочного вещества**.

Установочные вещества должны обладать определенными свойствами. Они должны быть химически чистыми, легко очищаться кристаллизацией, иметь постоянный состав с определенной формулой, не изменяющейся при хранении, взвешивании. Быть устойчивыми к окислению, не поглощать влагу, CO₂ из воздуха.

В ходе титрования нужно установить момент окончания реакции, конец титрования, определить точку эквивалентности, когда вещества прореагируют в эквивалентных количествах.

Для фиксирования **точки эквивалентности** используют:

1. **Безиндикаторный способ**, если окрашенный реагент в процессе реакции изменяет свою окраску. Например,



розовый

бесцветный

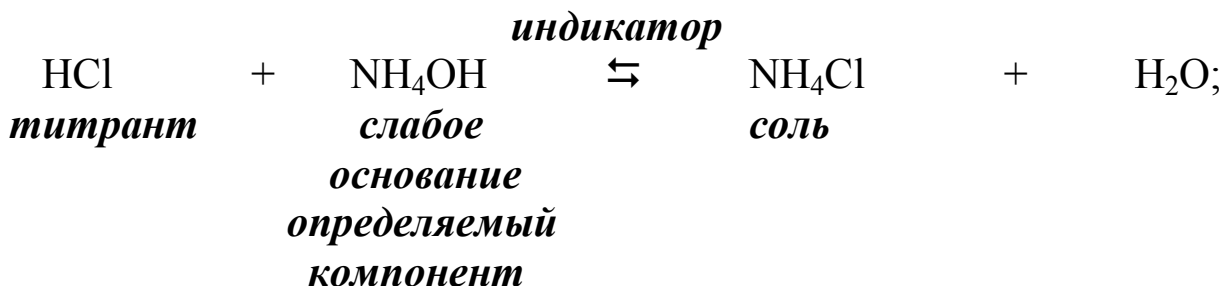
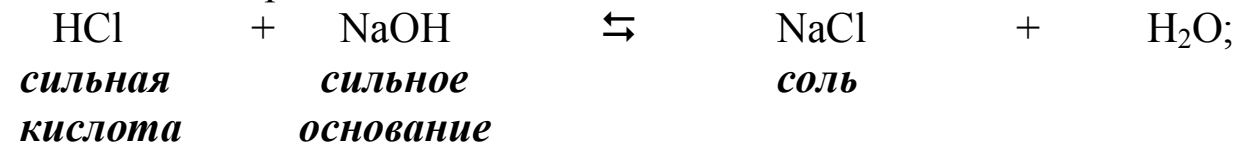
2. **Индикаторный способ** - используются вещества (*индикаторы*), которые претерпевают различные изменения при титровании: изменение окраски, выпадение в осадок и т.д., и тем самым позволяют фиксировать точку эквивалентности.

3. **Инструментальный**.

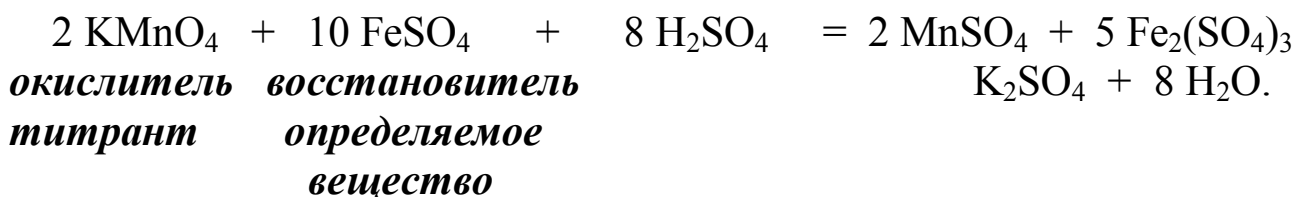
3.4.3 Классификация методов титриметрического анализа

В зависимости от типа химической реакции, составляющей основу метода, в данном пособии рассматриваются только три метода титриметрического количественного анализа:

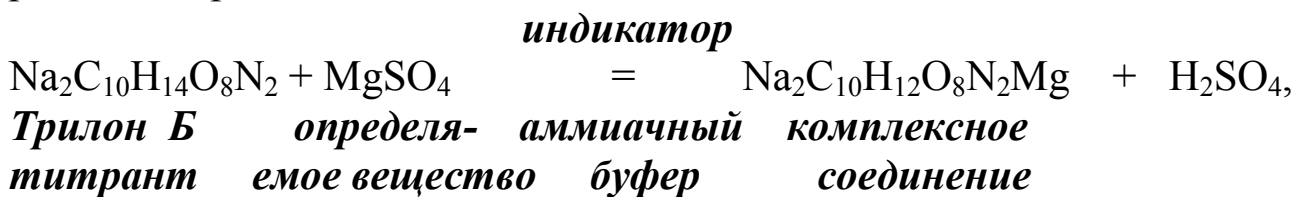
1. Кислотно - основное титрование (метод нейтрализации) - в основе лежит реакция взаимодействия ионов H^+ с ионами OH^- :



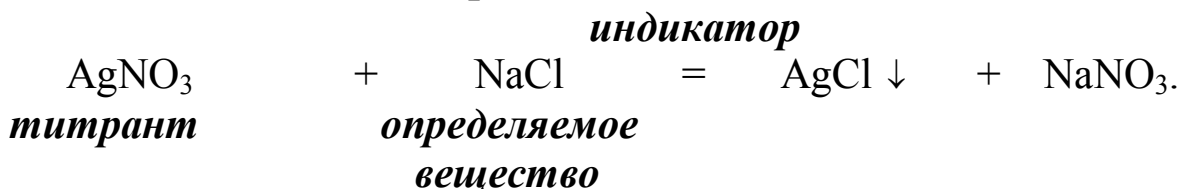
2. Окислительно - восстановительное титрование (редоксиметрия) - основано на применении реакций окисления-восстановления:



3. Комплексометрическое титрование - основано на применении реакций образования комплексных соединений:



4. Осадительное титрование:



3.5 Метод нейтрализации (кислотно-основное титрование)

В основе метода лежит реакция взаимодействия ионов водорода или ионов гидроксония с гидроксид-ионами, которая приводит к образованию слабодиссоциированных молекул воды:



Этим методом можно определять концентрацию и количество кислот, оснований, солей, водные растворы которых подвергаются гидролизу, а также смеси этих веществ.

Основными *титрантами* (рабочими растворами) метода нейтрализации являются растворы сильных кислот (HCl или H₂SO₄) и сильных оснований (NaOH или KOH). В качестве *установочных веществ* (или первичных стандартов) для установления титра (стандартизации) кислот используют тетраборат натрия Na₂B₄O₇ · 10 H₂O или карбонат натрия Na₂CO₃, для стандартизации щелочей используют щавелевую кислоту H₂C₂O₄ · 2H₂O или янтарную кислоту H₂C₄H₄O₄.

Краткая характеристика методов кислотно-основного титрования представлена в **таблице 3.1**.

В соответствии с природой титранта методы протолитометрии делится на *ацидиметрию* (титрант – кислота, от латинского слова «acid») и *алкалиметрию* (титрант – щелочь, от латинского слова «alkaly»).

Растворы, применяемые в протолитометрии, не имеют окраски, поэтому для визуального фиксирования конечной точки титрования (*точки эквивалентности*) применяют кислотно-основные индикаторы.

3.5.1 Индикаторы кислотно-основного титрования

Кислотно-основные индикаторы (pH-индикаторы) – сложные органические кислоты или основания, которые изменяют свою окраску в зависимости от pH раствора.

Молекулярная и ионная формы индикаторов имеют различную окраску. Кроме того, изменение окраски связано с таутомерией молекул индикатора.

Существует *одноцветные индикаторы*, бесцветные в кислой среде и окрашенные в щелочной (например, фенолфталеин), и *двухцветные* (например, метиловый оранжевый), характеризующиеся различной окраской в кислых и щелочных растворах (**таблица 3.2**).

Требования к кислотно-основным индикаторам:

- резко различная окраска индикатора при близких значениях pH;
- минимальный интервал изменения окраски;
- контрастный переход окраски;
- стабильность окраски индикатора;
- обратимость изменения окраски.

Точка эквивалентности не всегда совпадает с рТ индикатора, что приводит к ошибке титрования, которая называется **индикаторной ошибкой**.

Для точного выбора индикатора рассчитывают кривые титрования.

3.5.2 Кривые кислотно-основного титрования

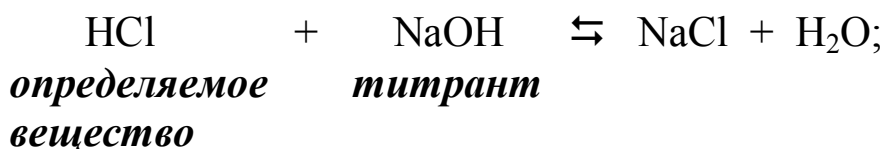
Кривые кислотно - основного титрования выражают зависимость изменения рН раствора от объема добавленного титранта. При расчете рН необходимо знать состав титриметрической смеси.

Для упрощения вычислений (что не приводит к заметным ошибкам) не учитывают разбавление раствора в процессе титрования и используют понятие “концентрация”, а не “активность”.

“Кривые титрования” представляют в виде графика зависимости изменения рН от объема добавленного титранта или объема избытка определяемого вещества и избытка титранта.

Рассмотрим следующие случаи титрования.

1. Титрование сильной кислоты сильным основанием (рисунок 1):



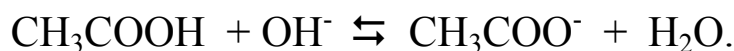
В точке эквивалентности образуется соль сильной кислоты и сильного основания, которая не подвергается гидролизу. Реакция среды будет нейтральной (рН=7).

Величина скачка титрования зависит от:

- концентрации титруемых растворов;
- температуры.

Чем больше концентрация, тем больше скачок титрования. С увеличением температуры величина скачка рН уменьшается, т.к. с изменением температуры изменяется степень ионизации воды

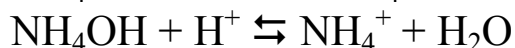
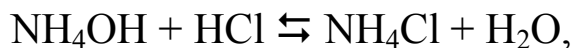
2. Титрование слабой кислоты сильным основанием (рисунок 2):



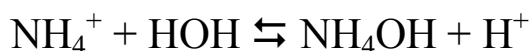
Образующаяся соль слабой кислоты и сильного основания в растворе подвергается гидролизу: $\text{CH}_3\text{COO}^- + \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{CH}_3\text{COOH} + \text{OH}^-$.

Чем слабее титруемая кислота, тем меньше скачок титрования. При константе диссоциации слабой кислоты порядка $K = 10^{-9}$ скачок исчезает совсем. Следовательно, титрование подобных очень слабых кислот в водных растворах невозможно ни с одним индикатором.

3. Титрование слабого основания сильной кислотой



Образующаяся соль в растворе подвергается гидролизу:



Точка эквивалентности будет находиться в кислой среде, поэтому можно применять метилоранж.

Лабораторная работа №15

Установка титра рабочего раствора гидроксида натрия

Цель работы: Освоить правила и приемы работы с мерной посудой, технику кислотно-основного титрования и установить титр рабочего раствора гидроксида натрия по стандартному раствору соляной кислоты.

Посуда и реактивы

Бюретка вместимостью 25 см³.

Мерная пипетка вместимостью 10 см³.

Коническая колба для титрования вместимостью 100 см³.

Химический стакан вместимостью 100 см³.

Воронка диаметром 3 см.

Стакан для слива.

Стандартный раствор соляной кислоты с молярной концентрацией эквивалента

0,1000 моль-экв/л.

Рабочий раствор гидроксида натрия NaOH с приблизительной концентрацией 0,1000 моль-экв/л.

Спиртовой раствор метилового оранжевого с массовой долей 1,0%.

Порядок выполнения работы

Подготовка мерной посуды к работе.

Бюретку промывают водопроводной, затем дистиллированной водой и титрантом и укрепляют в штативе в строго вертикальном положении.

Через воронку заполняют бюретку раствором титрантом в соответствии с правилами:

- раствор наливают выше уровня нулевой отметки;
- заполняют раствором «носик бюретки», вытесняя из него воздух;
- устанавливают уровень раствора в бюретке на нулевое значение;
- в момент отсчета показаний бюретки глаз экспериментатора должен находиться на уровне мениска и отсчет проводят по нижнему краю мениска;
- раствор из бюретки при титровании приливать по каплям, не допуская вытекания струей, а титруемый раствор в колбе постоянно перемешивать;
- носик бюретки должен погружаться в колбу для титрования на 2-3 см;
- мерную пипетку промывают водопроводной, затем дистиллированной водой и небольшим объемом титруемого раствора.

Выполнение титрования. Мерной пипеткой отбирают 10 мл стандартного раствора соляной кислоты и переносят в колбу для титрования. Дают раствору полностью вытечь и затем осторожно трижды прикасаются «носиком» пипетки к дну колбы, слегка наклоняя колбу.

В колбу для титрования добавляют 1-2 капли индикатора метилового оранжевого.

Колбу с содержимым помещают под «носик» бюретки и приливают раствор титранта небольшими порциями, перемешивая колбу для титрования круговыми движениями.

Титрование прекращают после окрашивания титруемого раствора в бледно-желтый цвет от одной капли NaOH, и окраска раствора должна быть устойчивой в течение 30 сек.

Первое титрование проводят ориентировочно, последующие три – точно вблизи точки эквивалентности.

Расхождение результатов титрований не должно отличаться более, чем на 0,1 мл.

Результаты титрований помещают в таблицу:

№ опыта	V NaOH, мл	V HCl, мл
1.		
2.		
3.		
Ср. арифметическое		

Расчет. Рассчитав средний объем титранта, по закону эквивалентов вычисляют молярную концентрацию эквивалента, массу и титр рабочего раствора NaOH:

$$1) C_3(\text{HCl}) \cdot V(\text{HCl}) = C_3(\text{NaOH}) \cdot V(\text{NaOH}),$$

$$C_3(\text{NaOH}) = \frac{C_3(\text{HCl}) \cdot V(\text{HCl})}{V(\text{NaOH})},$$

где $C_3(\text{HCl}) = 0,1000$ моль-экв/л,

$V(\text{NaOH})$ - средний объем щелочи, пошедший на титрование, мл.

2) Титр рабочего раствора раствора NaOH (г/мл):

$$T(\text{NaOH}) = \frac{C_3(\text{NaOH}) \cdot M_3(\text{NaOH})}{1000},$$

где $M_3(\text{NaOH})$ - молярная масса эквивалента NaOH.

3) Масса растворенного вещества (г, мг):

$$m(\text{NaOH}) = T(\text{NaOH}) \cdot V(\text{NaOH}).$$

Лабораторная работа №16 Определение кислотности муки

Кислотность муки (K) обусловлена наличием в ней органических кислот, белковых веществ, кислых фосфатов. При хранении в зерне и муке происходят биохимические процессы, в результате которых кислотность повышается. Это отражается на свойствах муки, прежде всего на качестве клейковины. Одновременно с этим свойством мука приобретает неприятный привкус.

Различают истинную (активную) и общую (титруемую) кислотность.

Истинная кислотность – это концентрация ионов водорода.

Общая кислотность характеризуется суммарным содержанием кислот.

Общую кислотность принято выражать в условных единицах (градусах).

Градус кислотности - объем (мл, см³) раствора гидроксида натрия с концентрацией $C_0(\text{NaOH}) = 1$ моль-экв/л, необходимый для нейтрализации кислот и кислых солей, содержащихся в 100 г муки.

Мука по кислотности делится на две категории.

К первой категории относится мука, кислотность (град) которой:

- для высшего сорта не более 3, 0;
- для I сорта – 3,5;
- для II сорта – 4,5.

Мука с более высокой кислотностью относится ко второй категории.

Цель работы: Освоить методику определения кислотности муки методом алкалометрии.

Посуда и реактивы

Технические весы 3-го класса точности.

Бюретка вместимостью 25 или 50 см³.

Мерный цилиндр вместимостью 50 см³.

Химический стакан вместимостью 50 см³.

Коническая колба вместимостью 250 см³.

Воронка диаметром 3 см.

Фарфоровая чашка с пестиком.

Стакан для слива

Рабочий раствор гидроксида натрия NaOH с приблизительной концентрацией 0,1000 моль-экв/л.

Спиртовой раствор фенолфталеина с массовой долей 1,0%.

Порядок выполнения работы

Пробоподготовка. Пробу муки массой ($5 \pm 0,01$) г, взвешенную на технических весах, переносят в фарфоровую чашку, добавляют 50 мл дистиллированной воды и растирают пестиком до однородной

массы. Полученный раствор количественно переносят в коническую колбу для титрования.

Выполнение титрования. Определяют концентрацию и титр рабочего раствора гидроксида натрия.

К титруемой пробе добавляют 2-3 капли раствора индикатора. Бюретку ополаскивают и заполняют титрованным раствором NaOH.

Точное титрование анализируемой пробы выполняют не менее двух раз, приливая титрант близи точки эквивалентности по каплям. Измеряют объем титранта по бюретке с точностью до 0,05 мл и вычисляют средний объем титранта, затраченный на титрование.

Расчет. Кислотность муки K (град) рассчитывают по формуле:

$$K = \frac{C_3(\text{NaOH}) \cdot V(\text{NaOH}) \cdot 100}{m},$$

где $C_3(\text{NaOH})$ – концентрация титранта, моль-экв/л;

$V(\text{NaOH})$ – объем титранта, пошедший на титрование, мл или см^3 ;

m – масса навески муки, г;

100 – коэффициент перерасчета на 100 г продукта.

Отклонение между двумя параллельными титрованиями не должно превышать 0,2 град.

Лабораторная работа №17 Определение кислотности молока

Определение основано на алкалиметрическом титровании кислых солей, содержащихся в молоке. Кислотность молока и молочных продуктов (K) выражается в градусах Тернера.

Градус Тернера ($^{\circ}\text{T}$) - объем (мл, см^3) раствора гидроксида натрия с концентрацией $C_3(\text{NaOH}) = 1$ моль-экв/л, необходимый для нейтрализации 100 мл (см^3) молока или 100 г молочного продукта.

Цель работы: Овладеть навыками определения кислотности молока методом алкалиметрии.

Посуда и реактивы

Бюретка вместимостью 25 см^3 .

Мерная пипетка вместимостью 10 см^3 .

Мерный цилиндр вместимостью 20 см^3 .

Коническая колба для титрования вместимостью 100 см^3 .

Химический стакан вместимостью 100 см³.

Воронка диаметром 3 см.

Стакан для слива

Рабочий раствор гидроксида натрия NaOH с приблизительной концентрацией 0,1000 моль-экв/л.

Спиртовой раствор фенолфталеина с массовой долей 1,0%.

Порядок выполнения работы

Выполнение титрования. Определяют концентрацию и титр рабочего раствора гидроксида натрия.

В колбу для титрования пипеткой помещают 10,00 мл молока, добавляют 20 мл дистиллированной воды и 2-3 капли раствора индикатора.

Бюретку ополаскивают и заполняют титрованным раствором NaOH.

Предварительно выполняют ориентировочное титрование, добавляя титрант порциями по 1,0 мл. Фиксируют появление розовой окраски, устойчивой в течение 30 с. Измеряют объем титранта с точностью до 1,0 мл.

Точное титрование выполняют не менее трех раз, приливая титрант вблизи точки эквивалентности по каплям. Измеряют объем титранта по бюретке с точностью до 0,05 мл. Вычисляют средний объем титранта, израсходованный на титрование.

Расчет. Кислотность молока (К) (°Т) рассчитывают по формуле:

$$K = 10 \cdot V(\text{NaOH}),$$

где $V(\text{NaOH})$ – объем титранта, затраченный на титрование, мл;

10 – коэффициент перерасчета, учитывающий объем титранта при анализе 100 мл молока.

Кислотность молока не должна превышать 21 °Т.

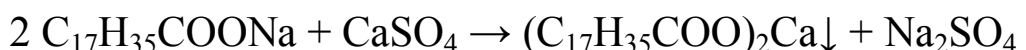
Лабораторная работа №18

Определение временной (карбонатной) жесткости воды

Природная вода, содержащая в растворе большое количество солей кальция и магния, называется **жесткой водой** в противоположность мягкой воде, содержащей мало солей Са и Mg или совсем не содержащей их. Присутствие в воде значительного количества солей Са и Mg делает воду непригодной для многих целей. Так при про-

должительном питании паровых котлов жесткой водой их стенки постепенно покрываются плотной коркой накипи. Такая корка уже при толщине слоя 1 мм сильно понижает передачу теплоты стенками котла и, следовательно, ведет к увеличению расхода топлива. Кроме того, она может служить причиной образования вздутий и трещин как в кипячительных трубах, так и на стенках самого котла.

Жесткая вода не дает пены с мылом, так как содержащиеся в мыле растворимые натриевые соли жирных кислот - пальмитиновой и стеариновой переходят в нерастворимые кальциевые соли тех же кислот:

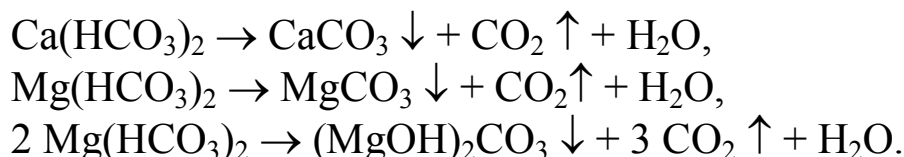


Жесткой водой нельзя пользоваться при проведении некоторых технологических процессов, например при крашении.

Определение жесткости воды имеет большое практическое значение и очень широко применяется в технике и промышленности.

В зависимости от состава солей различают **временную (бикарбонатную) и постоянную жесткость**.

Бикарбонатная (временная) жесткость обусловлена присутствием в воде бикарбонатов кальция и магния: $\text{Ca}(\text{HCO}_3)_2$ и $\text{Mg}(\text{HCO}_3)_2$. Она почти полностью устраняется при кипячении воды, так как растворимые бикарбонаты при этом разлагаются с образованием нерастворимых карбонатов кальция и магния и гидрокарбонатов магния:

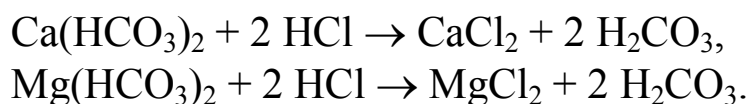


Постоянная жесткость воды обусловлена присутствием в ней преимущественно сульфатов и хлоридов кальция и магния и при кипячении не устраняется.

Сумма величин временной и постоянной жесткости составляет общую жесткость воды: $\mathbf{Ж_{общ.}(H_2O) = Ж_{врем.} + Ж_{пост.}}$

Существуют различные способы определения жесткости воды: определение временной жесткости с помощью метода нейтрализации; комплексонометрический метод определения общей жесткости.

Бикарбонатная жесткость воды определяется титрованием воды раствором соляной кислоты в присутствии метилового оранжевого, так как рН в точке эквивалентности находится в области перехода окраски этого индикатора:



До начала титрования рН раствора бикарбонатов кальция и магния больше 7 за счет гидролиза солей с участием аниона слабой кислоты. В точке эквивалентности раствор имеет слабокислую реакцию, обусловленную диссоциацией слабой угольной кислоты:



Жесткость воды (Q) выражают суммой миллимоль - эквивалентов ионов кальция и магния, содержащихся в 1 л воды (моль-экв/л). Один миллимоль-эквивалентов жесткости отвечает содержанию 20,04 мг/л Ca^{2+} или 12,16 мг/л Mg^{2+} .

По значению жесткости, воду условно делят на мягкую (до 4 ммоль/л), средней жесткости (4 – 8 ммоль/л), жесткую (8 – 12 ммоль/л) и очень жесткую (более 12 ммоль/л).

Цель работы: Овладеть титриметрическим методом анализа, определить временную жесткость воды.

Посуда и реактивы

Бюретка вместимостью 25 см³.

Мерная колба вместимостью 100 см³.

Коническая колба для титрования вместимостью 250 см³.

Воронка диаметром 3 см.

Стакан для слива

Стандартный раствор соляной кислоты с молярной концентрацией эквивалента

0,1000 моль/дм³.

Спиртовой раствор метилового оранжевого с массовой долей 1,0%.

Порядок выполнения работы

Выполнение титрования. Пипеткой (или мерной колбой) емкостью 100 мл отмерить водопроводную воду и внести в коническую колбу для титрования. Добавить туда же 1-2 капли метилового оранжевого и оттитровать стандартным раствором соляной кислоты из бюретки до перехода окраски индикатора из бледно-желтой в слабо-розовую.

Повторить титрование дважды с новыми образцами воды и найти среднее значение объема кислоты, пошедшего на титрование. Результаты титрования записать в таблицу:

№ опыта	V воды, мл	V HCl, мл
1.	100	
2.	100	
3.	100	
Ср. арифметическое	100	

Расчет. Исходя из закона эквивалентов, вычисляют молярную концентрацию эквивалента солей $C_3(Ca^{2+} \text{ и } Mg^{2+}) = C_3(\text{солей})$ в воде:

$$C_3(\text{солей}) = \frac{C_3(HCl) \cdot V(HCl)}{V(H_2O)},$$

Рассчитывают временную жесткость воды **Ж вр.(H₂O)** по формуле:

$$\text{Ж вр.}(H_2O) = C_3(\text{солей}) \cdot 1000, \text{ (ммоль-экв/л).}$$

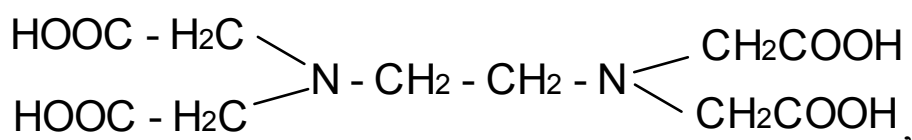
3.6 Комплексометрическое титрование

Комплексометрия - титриметрический метод анализа, основанный на реакциях комплексообразования определяемых ионов металлов с некоторыми органическими веществами, в частности, с *комплексонами*. Для решения аналитических задач в комплексометрии в качестве титрантов применяют, как правило, полидентатные органические реагенты, так как только при этом можно получить четкий скачок на кривой титрования и зафиксировать точку эквивалентности.

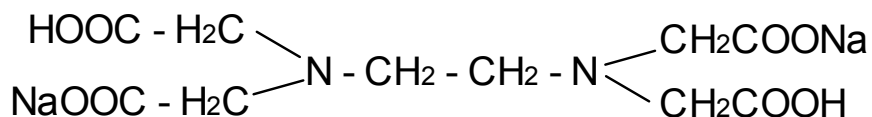
Начало применению *комплексонов* как аналитических реагентов положил швейцарский химик Г. Швапцебах (1945 г.). *Комплексоны* относятся к классу полиаминополикарбоновых кислот. Эти соединения называются «хелатоны» (США), «трилоны» (Германия), «комплексоны» (Россия).

Комплексоны - это аминополикарбоновые кислоты и их производные (соли).

Наибольшее распространение и применение в анализе среди комплексонов получили **комплексон II (ЭДТУ)** или **(H₂Y)** – *этилендиаминтетрауксусная кислота*:



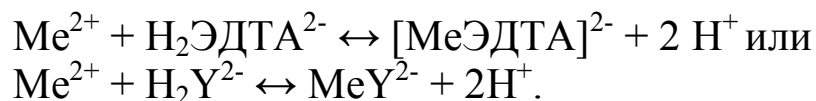
и хорошо растворимая в воде *двунариевая соль этилендиаминтетрауксусной кислоты* – **комплексон III (ЭДТА)** или (**Na₂H₂ЭДТА**) или (**Na₂H₂Y**) или **трилон Б**):



ЭДТУ (H₂Y) – белое кристаллическое вещество, растворимое в воде (2 г/дм³, 22 °С), раствор бесцветен; дигидрат Na₂H₂Y·2H₂O (ЭДТА) – белый кристаллический препарат, относительно хорошо растворим в воде (108 г/дм³, 22 °С).

3.6.3 Условия комплексонометрического титрования

При образовании комплексоната катионы металла замещают два атома водорода в карбоксильных группах комплексона III и образуют координационные связи с участием атомов азота аминогрупп. Образование комплексного соединения можно представить схемой:



Реакция комплексообразования сопровождается изменением рН вследствие накопления протонов, что влияет на устойчивость комплексонатов: *с увеличением рН устойчивость комплексонатов повышается.*

Поэтому **Me²⁺** определяют в щелочной или нейтральной среде, **Me³⁺** и **Me⁴⁺** - в кислой среде.

При выборе условий титрования раствора соли определенного металла необходимо учитывать константу β, которая прямо зависит от рН.

Растворы, содержащие **Mg²⁺**, **Ca²⁺**, **Ba²⁺**, титруют при рН = 9-10 в присутствии аммонийной буферной смеси.

Особенность комплексонометрического титрования состоит в том, что в одной пробе без предварительного разделения можно отдельно определять катионы различных металлов, варьируя условия с помощью буферных растворов.

Несколько металлов в растворе можно определять при условии, если константы устойчивости их комплексонатов отличаются более,

чем на четыре порядка ($\beta_1/\beta_2 \geq 10^4$). При этом для титрования раствора соли каждого катиона должен быть свой индикатор.

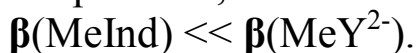
3.6.4 Металлоиндикаторы комплексометрии

Для визуального фиксирования точки эквивалентности в комплексометрии применяются *металлоиндикаторы* – органические соединения, изменение окраски которых зависит от концентрации ионов металла в растворе. Металлоиндикаторы с ионами титруемого металла образуют окрашенные комплексы.

Требования к металлоиндикаторам:

1. Индикатор должен образовывать достаточно устойчивый комплекс с ионами металла в соотношении $\text{Me}^{n+} : \text{Ind} = 1:1$.

2. Комплексное соединение металла с индикатором должно быть менее прочным, чем комплексонат данного металла:



3. Комплекс MeInd должен быть кинетически подвижным и быстро разрушаться при действии комплексона III.

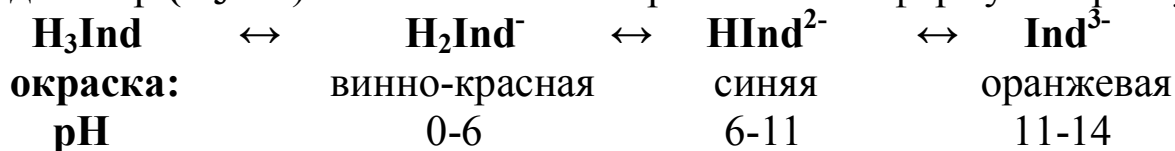
4. Окраска комплекса MeInd должна отличаться от собственной окраски металлоиндикатора. Переход окраски должен быть контрастным.

Металлоиндикаторы, как правило, являются многоосновными кислотами и в зависимости от pH могут существовать в различных формах, окраска которых зависит от реакции среды. Интервал перехода окраски индикатора рассчитывают по уравнению:

$$\Delta p\text{Me} = \lg \beta(\text{MeInd}) \pm 1.$$

Известно много металлохромных индикаторов. Некоторые из них универсальны, в частности, **эриохром черный Т**.

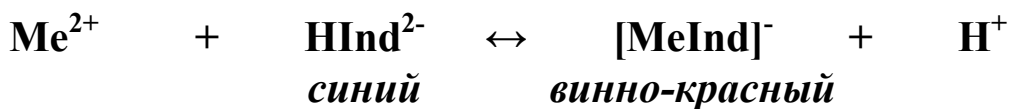
Индикатор (H_3Ind) в зависимости от pH изменяет форму и окраску:



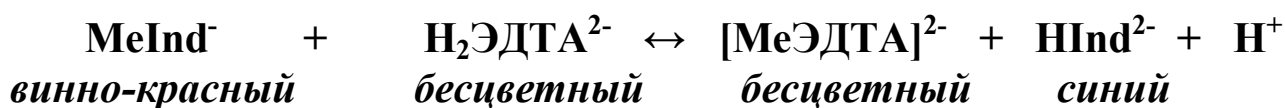
Механизм изменения окраски индикатора:

1. При pH= 7-11 анион этого индикатора (HInd^{2-}) имеет синюю окраску.

2. С катионами металлов (Ca^{2+} , Mg^{2+} , Zn^{2+} , Pb^{2+} и др.) в слабощелочном растворе (pH= 8-10) он образует комплексные соединения винно-красного цвета по схеме:



3. При титровании исследуемого раствора комплексом III, комплекс $[\text{MeInd}]^{-}$ разрушается вследствие образования более прочного комплексоната металла, а освобождающиеся анионы индикатора переходят в раствор, сообщая ему синюю окраску:



$$\begin{aligned} K_{\text{H}}([\text{CaInd}]^{-}) &= 3,9 \cdot 10^{-6}, & K_{\text{H}}([\text{CaЭДТА}]^{2-}) &= 2,7 \cdot 10^{-11}, \\ K_{\text{H}}([\text{MgInd}]^{-}) &= 1,0 \cdot 10^{-7}, & K_{\text{H}}([\text{MgЭДТА}]^{2-}) &= 2,0 \cdot 10^{-9}. \end{aligned}$$

Для более полного протекания реакций комплексообразования (связывания образующихся ионов H^{+}) к исследуемому раствору при титровании добавляют аммиачный буферный раствор ($\text{NH}_4\text{OH} + \text{NH}_4\text{Cl}$), pH ≈ 9 .

3.6.5 Способы комплексометрического титрования

1. **Прямое титрование.** Применяется для определения содержания солей металлов в пищевых продуктах, питьевой, природной и сточной воде промышленных предприятий, в почвах (таблица 3.4). Надежный способ определения жесткости воды. Титрант – раствор комплексона III.

2. **Обратное титрование.** Применяется для определения солей металлов, когда трудно подобрать индикатор или при медленном взаимодействии ионов металла с титрантом. К анализируемому раствору добавляют избыток титрованного раствора комплексона III, не вступивший в реакцию остаток ЭДТА титруют раствором MgSO_4 .

3. **Косвенное титрование.** Применяется для определения анионов (SO_4^{2-} , PO_4^{3-} , $\text{C}_2\text{O}_4^{2-}$ и другие). Анионы из раствора осаждают титрованным раствором соли металла, избыток которого затем оттитровывают раствором комплексона III.

Цель работы: Изучить условия определения общей жесткости питьевой, природной или минеральной воды методом прямого комплексонометрического титрования.

Посуда и реактивы

Бюретка вместимостью 25 см³.

Пипетка Мора вместимостью 100 см³.

Коническая колба для титрования вместимостью 250 см³.

Мерный цилиндр вместимостью 10 см³.

Стакан для слива.

Воронка диаметром 3 см.

Стеклянный или деревянный шпатель.

Титрованный раствор комплексона III (трилон Б) с молярной концентрацией эквивалента

0,050 моль/дм³.

Аммонийный буферный раствор, pH = 9,25.

Индикатор – хромоген черный (сухая смесь или раствор).

Порядок выполнения работы

Выполнение титрования. Бюретку заполняют титрованным рабочим раствором комплексона III.

В колбу для титрования отбирают пипеткой 100 мл жесткой воды (V_n) (для образцов водопроводной воды обычно используют пипетки объемом 100 мл или 50 мл, а для контрольных растворов жесткой воды - пипетки меньшего объема).

Добавить цилиндром 5 мл аммиачного буферного раствора и внести в раствор на кончике шпателя (20-30 мг) сухой индикатор - хромоген черный (или 5-7 капель его раствора). Раствор окрашивается в винно-красный цвет. Медленно титровать жесткую воду рабочим раствором комплексона III (трилона Б) до перехода винно-красной окраски раствора в синюю.

Повторить титрование дважды до получения сходящихся результатов. Результаты титрования записать в таблицу:

№ опыта	V воды, мл	V комплексона III, мл
1.	100	
2.	100	
3.	100	
Ср. арифметическое	100	

Расчет. По результатам определений рассчитывают средний объем титранта.

Исходя из закона эквивалентов, вычисляют молярную концентрацию эквивалента жесткой воды (C_H):

$$1) C_{\Sigma}(H_2O) \cdot V(H_2O) = C_{\Sigma}(\text{комплексон III}) \cdot V(\text{комплексон III});$$

$$2) C_{\Sigma}(H_2O) = \frac{C_{\Sigma}(\text{комплексон III}) \cdot V(\text{комплексон III})}{V(H_2O)};$$

$$3) Ж(\text{общ.}) = C_{\Sigma}(H_2O) \cdot 100;$$

$$4) Ж(\text{общ.}) = \frac{C_{\Sigma}(\text{комплексон III}) \cdot V(\text{комплексон III})}{V(H_2O)} \cdot 1000,$$

где $V(\text{комплексон III})$ – объем комплексона III, пошедшего на титрование, мл;

$V(H_2O)$ – объем H_2O , взятого для анализа, мл;

$C_{\Sigma}(\text{комплексон III})$ – молярную концентрацию эквивалента нормальность раствора комплексона III, моль-экв/л;

$Ж(\text{общ.})$ – общая жесткость воды, ммоль-экв/л.

3.7 Окислительно-восстановительное титрование (редоксиметрия)

Окислительно-восстановительное титрование основано на реакциях окисления - восстановления.

Определяемое (титруемое) вещество вступает в реакцию с **титрантом**.

Если титрант - окислитель, то титрование называется **окислительным** или **оксидиметрия**.

Если титрант - восстановитель, то титрование называется **восстановительным** или **редуктометрия**.

Для количественного анализа подходят только те окислительно-восстановительные реакции, которые протекают количественно до конца и являются необратимыми (для таких реакций константа равновесия $K_p > 10^8$).

Реакции с меньшей константой равновесия протекают не до конца и подвергаются сильному влиянию различных факторов (рН, t, ионная сила раствора). Реакция должна протекать быстро. Медленные реакции можно ускорить нагреванием или добавлением катализатора. Продукты реакции должны быть определенного состава.

Необходимым условием протекания окислительно-восстановительной реакции является наличие разности потенциалов (редокс-потенциалов) у реагирующих пар (пара - окисленная и восстановленная форма окислителя или восстановителя). Зная величины стандартных редокс-потенциалов (E^0) реагирующих пар, можно судить о направлении окислительно-восстановительных реакций. Окисленная форма пары с большим стандартным редокс-потенциалом является окислителем по отношению к восстановленной форме пары с меньшим потенциалом.

Редокс-потенциал какой-либо пары зависит от концентраций окисленной и восстановленной форм, реакции среды, температуры и т.д.

Его можно рассчитать по **уравнению Нернста**:

$$E = E^0 + \frac{0,06}{n} \cdot \lg \frac{[\text{Ок.}]}{[\text{Восст.}]}, \text{ где}$$

[Ок.] - концентрация окисленной формы;

[Восст.] - концентрация восстановленной формы;

n - количество электронов, участвующих в полуреакции.

Реакция используется в количественном анализе, если разность потенциалов реагирующих пар (ЭДС системы) имеет значение 0,4 - 0,5 В, при инструментальной - не менее 0,2 В. В противном случае отсутствует резкий скачок потенциала в области эквивалентности и трудно установить конец титрования.

Точка эквивалентности окислительно - восстановительной реакции зависит от величины ЭДС (разности потенциалов окислительно-восстановительных пар $E^0_{\text{ок.}} - E^0_{\text{восст.}}$).

3.7.1 Характеристика титранта

Титрантами в методах окислительно-восстановительного титрования могут быть растворы окислителей и восстановителей. В зависимости от условий реакции титранты могут принимать или отдавать разное число электронов, поэтому молярная масса эквивалента титранта не является постоянной величиной. Например, титрант KMnO_4 принимает разное количество электронов в зависимости от pH среды реакции:

в кислой среде: $\text{MnO}_4^- + 5e + 8\text{H}^+ = \text{Mn}^{2+} + 4\text{H}_2\text{O}$, $E^0 = 1,51\text{ В}$,
 $M_3(1/5 \text{ KMnO}_4) = M(\text{KMnO}_4)/5 = 158/5 = 31,6\text{ г/моль}$;

в щелочной среде: $\text{MnO}_4^- + 1e = \text{MnO}_4^{2-}$ $E^0 = 0,56\text{ В}$,
 $M_3(1 \text{ KMnO}_4) = M(\text{KMnO}_4) = 158\text{ г/моль}$;

в нейтральной среде: $\text{MnO}_4^- + 2\text{H}_2\text{O} + 3e = \text{MnO}_2 + 4\text{OH}^-$,
 $E^0 = 0,60\text{ В}$,
 $M_3(1/3 \text{ KMnO}_4) = 1/3 M(\text{KMnO}_4) = 158/3 = 52,7\text{ г/моль}$.

Таким образом, в кислой среде KMnO_4 является более сильным окислителем, так как стандартный электродный потенциал его окислительно - восстановительной пары является наибольшей величиной $E^0(\text{MnO}_4^-/\text{Mn}^{2+}) = 1,51\text{ В}$.

Титрант окислительно-восстановительного метода титрования характеризуется:

- типом полуреакции, где указано число передаваемых электронов;
- величиной окислительно-восстановительного потенциала окислительно-восстановительной пары.

В методах окислительно-восстановительного титрования чаще используют титранты - окислители в связи с большей устойчивостью их растворов.

Растворы титрантов - восстановителей менее устойчивы (окисление кислородом воздуха), хранятся недолго.

Методы окислительно-восстановительного титрования называют по типу применяемого титранта (**таблица 3.5**):

Перманганатометрия. Титрант - раствор перманганата калия KMnO_4 ; индикатор - избыточная капля титранта;

Иодометрия. Титрант - раствор свободного иода I_2 или тиосульфата натрия $Na_2S_2O_3$; индикатор - крахмал.

Дихроматометрия. Титрант - раствор дихромата калия $K_2Cr_2O_7$.

Таблица 3.5 Методы окислительно-восстановительного титрования

Титрант	Название метода
$KMnO_4$ - перманганат калия	Перманганатометрия
$K_2Cr_2O_7$ - дихромат калия	Дихроматометрия (бихроматометрия)
I_2 -йод, $Na_2S_2O_3$ - тиосульфат натрия	Иодиметрия
KIO_3 - иодат калия	Иодатометрия
$KBrO_3$ - бромат калия	Броматометрия
Церий Се (IV) в виде анионных комплексов $[Ce(ClO_4)_6]^{2-}$, $[CeCl_6]^{2-}$ и др.	Церийметрия

Для определения точки эквивалентности в окислительно-восстановительном методе титрования применяют различные способы. Индикаторами могут быть вещества, изменяющие свой цвет при изменении окислительно-восстановительного потенциала (E) системы (**редокс-индикаторы**); **специфические индикаторы**, изменяющие свой цвет при появлении избытка титранта или исчезновении определяемого вещества.

Редокс - индикаторы существуют в двух формах: окисленной $Ind_{ок}$ и восстановленной $Ind_{восст.}$. Их цвета отличаются.

Переход индикатора из одной формы в другую и изменение его окраски происходит при определенном потенциале, который наблюдается при равенстве окисленной и восстановленной форм индикатора. Потенциал вычисляют по уравнению Нернста:

$$E_{Ind} = E^0_{Ind} + (0,06/n) \lg [Ind_{ок} / Ind_{вос.}]$$

$$\text{При } [Ind_{ок}] = [Ind_{вос.}], E_{Ind} = E^0_{Ind}.$$

Редокс-индикаторы могут быть:

- **обратимые** - обратимо меняющие свой цвет при изменении потенциала системы (дифениламин $NH(C_6H_5)_2$, pH = 0);

- **необратимые** - окисляются или восстанавливаются необратимо, и цвет индикатора при этом меняется необратимо; люминесцентные,

в растворах которых в определенном интервале появляется люминесценция (свечение).

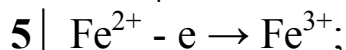
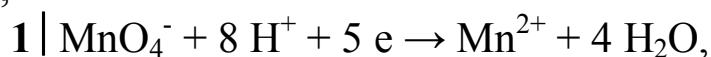
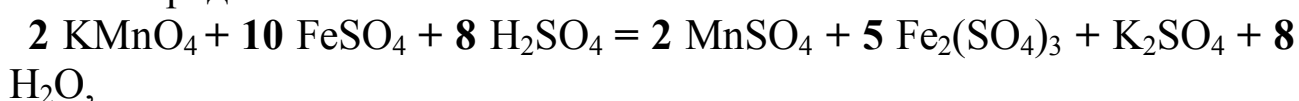
Многие индикаторы метода окислительно-восстановительного титрования обладают кислотными или основными свойствами и могут менять свое поведение в зависимости от pH среды. В таких случаях титрование ведут, создав необходимое pH.

3.7.2 Вычисление молярных масс эквивалентов окислителей и восстановителей

При вычисления молярных масс эквивалентов окислителей и восстановителей исходят из числа электронов, которые присоединяет или отдает в данной реакции один моль вещества. Для нахождения молярной массы эквивалента окислителя (восстановителя) нужно его молярную массу разделить на число принятых (отданных) электронов в данной полуреакции.

Пример:

Реакция окисления сульфата железа (II) перманганатом калия в кислой среде:



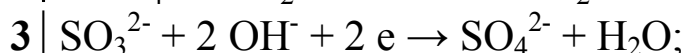
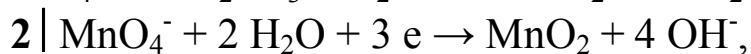
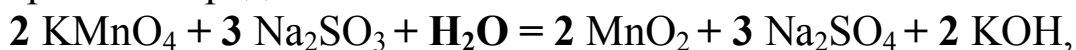
Для расчета молярных масс эквивалентов ($M_{\text{Э}}$) окислителя и восстановителя:

$$M_{\text{Э}}(\text{KMnO}_4) = \frac{M(\text{KMnO}_4)}{5} = \frac{158,04}{5} = 31,61 \text{ г / моль};$$

$$M_{\text{Э}}(\text{FeSO}_4) = \frac{M(\text{FeSO}_4)}{1}; \quad M_{\text{Э}}(\text{Fe}^{2+}) = M(\text{Fe}^{2+}) = 55,85 \text{ г / моль}.$$

Пример:

Реакция окисления сульфита натрия перманганатом калия в нейтральной среде:



Молярные массы эквивалентов ($M_{\text{Э}}$) окислителя и восстановителя:

$$M_{\text{Э}}(\text{KMnO}_4) = \frac{M(\text{KMnO}_4)}{3}, \quad M_{\text{Э}}(\text{Na}_2\text{SO}_3) = \frac{M(\text{Na}_2\text{SO}_3)}{2}.$$

Из приведенных примеров видно, что молярные массы эквивалентов окислителей и восстановителей зависят от условий проведения реакций и определяются исходя из соответствующих полуреакций.

3.8 Перманганатометрия

Метод основан на окислительно-восстановительных реакциях, в которых окислителем является перманганат-ион MnO_4^- . Перманганат калия обычно содержит ряд примесей, поэтому нельзя считать, что раствор, приготовленный из навески, имеет точную концентрацию, т.е. является стандартным. KMnO_4 - сильный окислитель и может изменять свою концентрацию в присутствии самых разных восстановителей - H_2S , NH_3 , органических примесей, присутствующих в воде.

Раствор перманганата калия должен храниться в склянке из темного стекла, так как под действием света происходит разложение его по реакции:



Через 5-7 дней после приготовления раствор перманганата калия отфильтровывают через стеклянный фильтр и проводят его стандартизацию.

Молярную концентрацию эквивалента раствора перманганата калия обычно устанавливают по стандартному раствору перекристаллизованного кристаллогидрата щавелевой кислоты $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$.

Установочными веществами метода перманганатометрии являются: щавелевая кислота $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4 \cdot 2 \text{H}_2\text{O}$, соли $(\text{NH}_4)_2\text{C}_2\text{O}_4$, $\text{Na}_2\text{C}_2\text{O}_4$. Они наиболее удобны для стандартизации и легко очищаются кристаллизацией, строго соответствуют своим формулам, негигроскопичны. Можно также использовать Fe , As_2O_3 и др.

Перманганат калия проявляет окислительные свойства в кислой, нейтральной и щелочной средах (**таблица 3.6**).

Таблица 3.6 Влияние pH на реакцию восстановления перманганат-иона

Реакция среды	Реакция титрования	$E^{\circ}_{Ox/R_{ed}}$, В	$M_{ЭКВ}(KMnO_4)$, г/моль
pH < 7	$MnO_4^- + 8H^+ + 5e \rightarrow Mn^{2+} + 4H_2O$	1,51	$1/5 KMnO_4 = 31,6$
$7 \leq pH \leq 9$	$MnO_4^- + 2H_2O + 3e \rightarrow MnO_2 + 4OH^-$	0,60	$M(1/3 KMnO_4) = 52,7$
pH > 9	$MnO_4^- + e \rightarrow MnO_4^{2-}$	0,56	$(1/1 KMnO_4) = 158$

Однако его окислительная активность в кислой среде ($E^{\circ} = 1,51$ В) гораздо выше, чем в нейтральной ($E^{\circ} = 0,60$ В) и щелочной ($E^{\circ} = 0,56$ В) средах. Поэтому титрование перманганатом калия проводят в кислых средах.

При восстановлении перманганат-ионов в кислой среде образуются почти бесцветные ионы Mn^{2+} , что позволяет легко фиксировать точку эквивалентности.

Условия перманганатометрического титрования:

1. Реакция восстановления перманганат-иона может протекать в любых условиях, но титрование проводят преимущественно в кислой среде, скорость реакции в этих условиях максимальна. В кислой среде $KMnO_4$ проявляет себя как более сильный окислитель, что расширяет ассортимент определяемых веществ. Кроме того, продукты восстановления перманганата калия в нейтральной и щелочной средах (аморфные осадки бурого цвета) затрудняют фиксирование точки эквивалентности.

2. Безиндикаторное *фиксирование точки эквивалентности*, так как сам рабочий раствор - титрант $KMnO_4$ имеет собственную фиолетовую окраску. В точке эквивалентности, когда весь восстановитель полностью окислен, избыточная капля титранта окрашивает титруемый раствор в розовый цвет. Чувствительность реакции соответствует концентрации перманганата калия $1 \cdot 10^{-5}$ моль/дм³.

Лабораторная работа №20 Стандартизация рабочего раствора перманганата калия $KMnO_4$

Цель работы: Освоить технику перманганатометрического титрования, установить точную концентрацию и титр раствора $KMnO_4$.

Посуда и реактивы

Бюретка вместимостью 25 см³.

Пипетка Мора вместимостью 10 см³.

Коническая колба для титрования из термостойкого стекла вместимостью 100 см³.

Мерный цилиндр вместимостью 10 см³.

Стакан для слива.

Воронка диаметром 3 см.

Водяная баня.

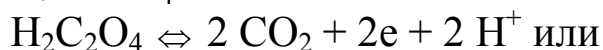
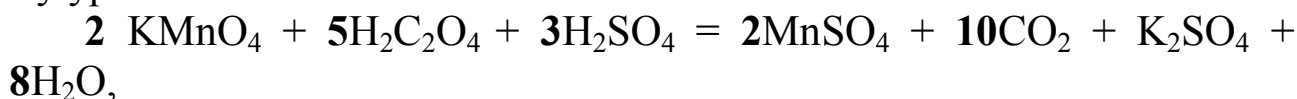
Стандартный раствор щавелевой кислоты H₂C₂O₄ с молярной концентрацией эквивалента 0,1000 моль-экв/л.

Рабочий раствор перманганата калия KMnO₄ с приблизительной концентрацией 0,1000 моль-экв/л.

Раствор серной кислоты с молярной концентрацией эквивалента 2,000 моль-экв/л.

Порядок выполнения работы

Реакция между перманганатом калия и щавелевой кислотой в сернокислой среде протекает при температуре 70-80⁰С по следующему уравнению:



В этой реакции молярная масса эквивалента щавелевой кислоты равна:

$$\begin{aligned} M_3(\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}) &= \frac{1}{2} M(\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}) = \frac{1}{2}(126,04) \\ &= 63,02 \text{ г/моль}. \end{aligned}$$

Выполнение титрования. Промойте и наполните бюретку раствором перманганата калия. Установите уровень жидкости на нулевом делении по верхнему краю мениска (для окрашенных жидкостей). Не забудьте заполнить кончик бюретки.

В колбу для титрования цилиндром налейте 10 мл раствора серной кислоты H₂SO₄ и 20 мл дистиллированной воды (подкисление разбавленной серной кислотой повышает кислотность, ускоряет реакцию и способствует получению точных результатов).

Колбу поместите в водяную баню и нагрейте раствор до 70-80°C.

Чистую пипетку ополосните раствором щавелевой кислоты. Отмерьте пипеткой 10 мл раствора щавелевой кислоты $H_2C_2O_4$ и перенесите его в колбу для титрования с нагретым раствором серной кислоты.

Оттитруйте горячий раствор щавелевой кислоты перманганатом калия. Катализатором реакции служат ионы Mn^{2+} , которые являются одним из продуктов реакции. В начале титрования реакция идет медленно, первые капли перманганата обесцвечиваются с трудом. Поэтому прибавление первого миллилитра перманганата нужно проводить очень медленно. После того как образовались ионы Mn^{2+} , скорость реакции увеличивается, и титрование можно вести быстрее, прибавляя перманганат калия маленькими порциями и сильно перемешивая раствор в колбе. Новая порция прибавляется только после обесцвечивания предыдущей. Конец титрования определяется по появлению исчезающей в течение 1-2 минут бледно-розовой окраски от одной лишней капли перманганата калия. Взятый объем щавелевой кислоты и объем перманганата калия, пошедший на титрование, запишите в таблицу.

Титрование повторите до получения двух - трех сходящихся результатов. Результаты титрования записать в таблицу:

№ опыта	$V_{H_2C_2O_4}$, мл	V_{KMnO_4} , мл
1.	10	
2.	10	
3.	10	
Ср. арифметическое	10	

Вычислите среднее значение объема перманганата калия.

Расчет.

1) Молярную концентрацию эквивалента титранта (нормальную концентрацию) $KMnO_4$ вычисляют по формуле:

$$C_э(KMnO_4) = \frac{C_э(H_2C_2O_4) \cdot V(H_2C_2O_4)}{V(KMnO_4)},$$

где

$C_3(\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4) = 0,020$ моль-экв/л,

$V(\text{KMnO}_4)$ - средний объем перманганата калия, пошедший на титрование, мл.

2) Титр раствора:

$$T(\text{KMnO}_4) = \frac{C_3(\text{KMnO}_4) \cdot M_3(\text{KMnO}_4)}{1000},$$

где

$M_3(\text{KMnO}_4)$ - молярная масса эквивалента KMnO_4 ,

$M_3(\text{KMnO}_4) = \frac{M(\text{KMnO}_4)}{+ne}$, (см. уравнение ОВР).

Лабораторная работа №21

Контрольная задача №6

Определение содержания железа в растворе соли Мора ($\text{FeSO}_4 \cdot (\text{NH}_4)_2\text{SO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$)

Цель работы: Установить содержание Fe^{2+} в контрольной задаче - растворе соли Мора, ($\text{FeSO}_4 \cdot (\text{NH}_4)_2\text{SO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$).

Посуда и реактивы

Бюретка вместимостью 25 см³.

Пипетка Мора вместимостью 10 см³.

Мерная колба вместимостью 100 см³.

Коническая колба для титрования вместимостью 100 см³.

Мерный цилиндр вместимостью 10 см³.

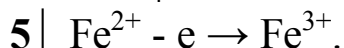
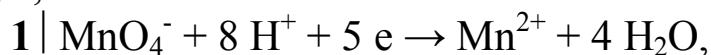
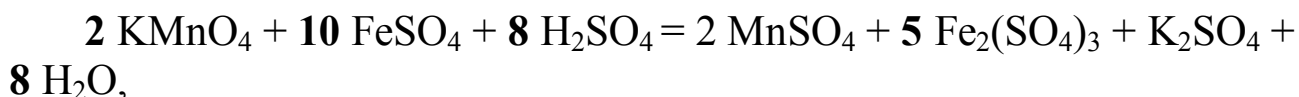
Воронка диаметром 3 см.

Рабочий раствор перманганата калия KMnO_4 с приблизительной концентрацией 0,1000 моль-экв/л или титрованный раствор перманганата калия с установленной концентрацией.

Раствор серной кислоты с молярной концентрацией эквивалента 2,0 моль-экв/л.

Порядок выполнения работы

Сульфат железа (II), входящий в состав соли Мора, вступает в реакцию с перманганатом калия в сернокислой среде по уравнению:



Выполнение титрования. Бюретку заполняют титрованным раствором перманганата калия, молярная концентрация эквивалента которого была установлена в предыдущей работе.

В мерную колбу у преподавателя получают **контрольную задачу** - раствор Fe^{2+} , доводят до метки дистиллированной водой и тщательно перемешивают.

В колбу для титрования отмеряют мерной пипеткой $10,00 \text{ см}^3$ контрольного раствора, мерным цилиндром добавляют 10 см^3 серной кислоты.

Анализируемую смесь титруют раствором перманганата калия до бледно-розовой окраски, появляющейся от добавления одной избыточной капли титранта. Окраска должна быть устойчивой в течение 1- 2 мин.

Титрование проводят на *холоде*, так как при нагревании Fe^{2+} окисляется кислородом.

Титрование проводят несколько раз до получения сходящихся результатов.

Результаты титрования записать в таблицу:

№ опыта	V Fe^{2+} , мл	V KMnO_4 , мл
1.	10	
2.	10	
3.	10	
Ср. арифметическое	10	

Вычислить среднее значение объема перманганата калия.

Рассчитать содержание железа в **контрольном растворе**.

Расчет. По результатам трех титрований рассчитывают массу m (Fe^{2+}) в растворе:

$$1) \text{C}_z (\text{соль Мора}) \cdot V (\text{соль Мора}) = \text{C}_z(\text{KMnO}_4) \cdot V(\text{KMnO}_4);$$

$$2) C_{\text{Э}}(\text{Fe}^{2+}) = C_{\text{Э}}(\text{соли Мора});$$

$$3) T(\text{Fe}^{2+}) = \frac{C_{\text{Э}}(\text{Fe}^{2+}) \cdot M_{\text{Э}}(\text{Fe}^{2+})}{1000};$$

$$4) M_{\text{Э}}(\text{Fe}^{2+}) = \frac{M_{\text{Э}}(\text{Fe}^{2+})}{(-ne)};$$

$$5) m(\text{Fe}^{2+}) = T(\text{Fe}^{2+}) \cdot V(\text{колбы});$$

$$6) m(\text{Fe}^{2+}) = \frac{C_{\text{Э}}(\text{KMnO}_4) \cdot V(\text{KMnO}_4) \cdot M_{\text{Э}}(\text{Fe}^{2+}) \cdot V_{\text{к}}}{1000 \cdot V_{\text{п}}},$$

где $V_{\text{к}}$ - вместимость мерной колбы, см^3 ;

$V_{\text{п}}$ - объем титруемой пробы, см^3 .

7) Получают у преподавателя истинное значение массы Fe^{2+} в растворе и рассчитывают относительную погрешность определения Δ , %:

$$\Delta = \frac{m(\text{Fe}^{2+} \text{ теор.}) - m(\text{Fe}^{2+} \text{ практ.})}{m(\text{Fe}^{2+} \text{ теор.})} \cdot 100\%.$$

БИБЛИОГРАФИЧЕСКИЙ СПИСОК

- 1.** Аналитическая химия: Учебник для студ.вузов / Под ред. А.А.Ищенко.- М: Изд. центр «Академия», 2004.- 320 с.
- 2.** Васильев В.П. Аналитическая химия: в 2 кн.: Кн.1: Титриметрические и гравиметрические методы анализа: Учебник для студ. вузов, обучающихся по химико-технол. специальности. - 3-е изд., стереотип. - М.: Дрофа, 2003. - 368 с.
- 3.** Гильманшина С.И. Основы аналитической химии: Учебное пособие для вузов.- Изд. «Питер», 2006. -215 с.
- 4.** Коренман Я.И., Лисицкая Р.П. практикум по аналитической химии. Анализ пищевых продуктов: Учебное пособие. - Воронеж, 2002.- 403 с.
- 5.** Крешков А.П. Основы аналитической химии. Кн.1. - М.: Химия, 1976 – 560 с.
- 6.** Основы аналитической химии. В 2 кн. Кн. 2. Методы химического анализа: Учеб. для вузов / Под ред. Ю.А.Золотова.- М.: Высшая школа, 2004. - 503 с.
- 7.** Основы аналитической химии. Практическое руководство: Учебное пособие для вузов / Под ред. Ю.А.Золотова. - М.: Высш. шк., 2001.- 463 с.
- 8.** Цитович И.К. Курс аналитической химии: Учебник для вузов.- СПб.: Изд. «Лань», 2007.- 496 с.
- 9.** Аналитическая химия. Химические методы анализа / Под ред. О.М.Петрухина. – М.: Химия, 1992 -315 с.
- 10.** Кунце У., Шведт Г. Основы качественного и количественного анализа: Пер. с нем. – М.: Мир, 1997 - 357 с.
- 11.** Лурье Ю.Ю. Справочник по аналитической химии. 6 изд. М.: Химия, 1989 – 228 с.
- 12.** Харитонов Ю.Я. Аналитическая химия. Кн.1. Общие теоретические основы. Качественный анализ.- М.: Высш.шк., 2001 – 278 с.

ПРИЛОЖЕНИЯ

Таблица 2 Константы диссоциации некоторых слабых электролитов при 25°C

Название		Формула	K	pK
Азотистая кислота		HNO_2	$6,9 \cdot 10^{-4}$	3,16
Муравьиная кислота		HCOOH	$1,8 \cdot 10^{-4}$	3,75
Сернистая кислота	K_1	H_2SO_3	$1,4 \cdot 10^{-2}$	1,85
	K_2		$6,2 \cdot 10^{-8}$	7,20
Сероводородная кислота	K_1	H_2S	$1,0 \cdot 10^{-7}$	6,99
	K_2		$2,5 \cdot 10^{-13}$	12,60
Угольная кислота	K_1	H_2CO_3	$4,5 \cdot 10^{-7}$	6,35
	K_2		$4,8 \cdot 10^{-11}$	10,32
Уксусная кислота		CH_3COOH	$1,74 \cdot 10^{-5}$	4,76
Хромовая кислота	K_1	H_2CrO_4	$1,1 \cdot 10$	-1
	K_2		$3,2 \cdot 10^{-7}$	6,5
Фосфорная кислота	K_1	H_3PO_4	$7,1 \cdot 10^{-3}$	2,15
	K_2		$6,2 \cdot 10^{-8}$	7,21
	K_3		$1,3 \cdot 10^{-12}$	11,89
Фтороводородная к-таа		HF	$6,2 \cdot 10^{-4}$	3,21
Циановодородная к-та		HCN	$5,0 \cdot 10^{-10}$	9,30
Щавелевая кислота	K_1	$\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4$	$5,6 \cdot 10^{-2}$	1,25
	K_2		$5,4 \cdot 10^{-5}$	4,27
Гидроксид аммония		$\text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$	$1,76 \cdot 10^{-5}$	4,755
Гидроксид алюминия	K_3	$\text{Al}(\text{OH})_3$	$1,4 \cdot 10^{-9}$	8,85
Гидроксид железа (III)	K_2	$\text{Fe}(\text{OH})_3$	$1,8 \cdot 10^{-11}$	10,74
	K_3		$1,3 \cdot 10^{-12}$	11,89
Гидроксид меди (II)	K_2	$\text{Cu}(\text{OH})_2$	$1,0 \cdot 10^{-6}$	6,00
Гидроксид свинца (II)	K_1	$\text{Pb}(\text{OH})_2$	$9,6 \cdot 10^{-4}$	3,02
	K_2		$3,0 \cdot 10^{-8}$	7,52
Гидроксид хрома (III)	K_3	$\text{Cr}(\text{OH})_3$	$1,6 \cdot 10^{-8}$	7,80
Гидроксид цинка	K_2	$\text{Zn}(\text{OH})_2$	$2,0 \cdot 10^{-6}$	5,70

Таблица 6 Стандартные окислительно-восстановительные потенциалы некоторых полуреакций

Элемент	Уравнение полуреакции	E°, В
Al	$\text{Al}^{3+} + 3\bar{e} \rightleftharpoons \text{Al}$	-1,66
Bi	$\text{Bi}^{3+} + 3\bar{e} \rightleftharpoons \text{Bi}$	+0,22
	$\text{NaBiO}_3\downarrow + 4\text{H}^+ + 2\bar{e} \rightleftharpoons \text{BiO}^+ + \text{Na}^+ + 2\text{H}_2\text{O}$	>+1,8
Br	$\text{Br}_2 + 2\bar{e} \rightleftharpoons 2\text{Br}^-$	+1,09
Cl	$\text{Cl}_2 + 2\bar{e} \rightleftharpoons 2\text{Cl}^-$	+1,36
Cr	$\text{Cr}^{3+} + \bar{e} \rightleftharpoons \text{Cr}^{2+}$	-0,41
	$\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-} + 14\text{H}^+ + 6\bar{e} \rightleftharpoons 2\text{Cr}^{3+} + 7\text{H}_2\text{O}$	+1,33
	$\text{CrO}_4^{2-} + 4\text{H}_2\text{O} + 3\bar{e} \rightleftharpoons \text{Cr}(\text{OH})_3\downarrow + 5\text{OH}^-$	-0,13
Fe	$\text{Fe}^{3+} + 1\bar{e} \rightleftharpoons \text{Fe}^{2+}$	+0,77
	$\text{Fe}^{3+} + 3\bar{e} \rightleftharpoons \text{Fe}$	-0,04
	$\text{Fe}^{2+} + 2\bar{e} \rightleftharpoons \text{Fe}$	-0,44
	$\text{Fe}(\text{OH})_3 + 1\bar{e} \rightleftharpoons \text{Fe}(\text{OH})_2 + \text{OH}^-$	-0,56
I	$\text{I}_2\downarrow + 2\bar{e} \rightleftharpoons 2\text{I}^-$	+0,54
Mn	$\text{MnO}_4^- + 8\text{H}^+ + 5\bar{e} \rightleftharpoons \text{Mn}^{2+} + 4\text{H}_2\text{O}$	+1,51
	$\text{MnO}_4^- + 2\text{H}_2\text{O} + 3\bar{e} \rightleftharpoons \text{MnO}_2 + 4\text{OH}^-$	+0,59
	$\text{MnO}_4^- + 1\bar{e} \rightleftharpoons \text{MnO}_4^{2-}$	+0,56
	$\text{MnO}_2 + 4\text{H}^+ + 3\bar{e} \rightleftharpoons \text{Mn}^{2+} + 2\text{H}_2\text{O}$	+1,23
N	$\text{NO}_3^- + 3\text{H}^+ + 2\bar{e} \rightleftharpoons \text{HNO}_2 + \text{H}_2\text{O}$	+0,94
	$\text{NO}_3^- + 2\text{H}^+ + \bar{e} \rightleftharpoons \text{NO}_2\uparrow + \text{H}_2\text{O}$	+0,80
	$\text{NO}_3^- + 4\text{H}^+ + 3\bar{e} \rightleftharpoons \text{NO}\uparrow + 2\text{H}_2\text{O}$	+0,96
	$\text{NO}_3^- + 10\text{H}^+ + 8\bar{e} \rightleftharpoons \text{NH}_4^+ + 3\text{H}_2\text{O}$	+0,87
	$\text{HNO}_2 + \text{H}^+ + 1\bar{e} \rightleftharpoons \text{NO} + \text{H}_2\text{O}$	+0,99
O	$\text{O}_2\uparrow + 4\text{H}^+ + 4\bar{e} \rightleftharpoons 2\text{H}_2\text{O}$	+1,23
	$\text{O}_2\uparrow + 2\text{H}^+ + 2\bar{e} \rightleftharpoons \text{H}_2\text{O}_2$	+0,68
	$\text{O}_2\uparrow + \text{H}_2\text{O} + 2\bar{e} \rightleftharpoons \text{HO}_2^- + \text{OH}^-$	-0,08
	$\text{H}_2\text{O}_2 + 2\text{H}^+ + 2\bar{e} \rightleftharpoons 2\text{H}_2\text{O}$	+1,77
	$\text{HO}_2^- + \text{H}_2\text{O} + 2\bar{e} \rightleftharpoons 3\text{OH}^-$	+0,88
S	$\text{S}\downarrow + 2\bar{e} \rightleftharpoons \text{S}^{2-}$	-0,46
	$\text{S}\downarrow + 2\text{H}^+ + 2\bar{e} \rightleftharpoons \text{H}_2\text{S}\uparrow$	+0,14
	$\text{SO}_4^{2-} + 4\text{H}^+ + 2\bar{e} \rightleftharpoons \text{H}_2\text{SO}_3 + \text{H}_2\text{O}$	+0,17
	$\text{SO}_4^{2-} + \text{H}_2\text{O} + 2\bar{e} \rightleftharpoons \text{SO}_3^{2-} + 2\text{OH}^-$	-0,93
Sn	$\text{Sn}^{4+} + 2\bar{e} \rightleftharpoons \text{Sn}^{2+}$	+0,15

**Таблица 7 Константы нестойкости комплексных ионов
в водных растворах при 25 °С**

Схема диссоциации комплексного иона	$K_{\text{нестойкости}}$
$[\text{Ag}(\text{CN})_2]^- \rightleftharpoons \text{Ag}^+ + 2\text{CN}^-$	$1,4 \cdot 10^{-20}$
$[\text{Ag}(\text{NH}_3)_2]^+ \rightleftharpoons \text{Ag}^+ + 2\text{NH}_3$	$5,7 \cdot 10^{-8}$
$[\text{Ag}(\text{NO}_2)_2]^- \rightleftharpoons \text{Ag}^+ + 2\text{NO}_2^-$	$1,3 \cdot 10^{-3}$
$[\text{Ag}(\text{S}_2\text{O}_3)_2]^{3-} \rightleftharpoons \text{Ag}^+ + 2\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$	$2,5 \cdot 10^{-14}$
$[\text{Be}(\text{OH})_4]^{2-} \rightleftharpoons \text{Be}^{2+} + 4\text{OH}^-$	$1,0 \cdot 10^{-15}$
$[\text{Co}(\text{NH}_3)_6]^{2+} \rightleftharpoons \text{Co}^{2+} + 6\text{NH}_3$	$7,8 \cdot 10^{-6}$
$[\text{Cr}(\text{OH})_4]^- \rightleftharpoons \text{Cr}^{3+} + 4\text{OH}^-$	$1,0 \cdot 10^{-30}$
$[\text{CuCl}_4]^{2-} \rightleftharpoons \text{Cu}^{2+} + 4\text{Cl}^-$	$6,3 \cdot 10^{-6}$
$[\text{Cu}(\text{CN})_2]^- \rightleftharpoons \text{Cu}^+ + 2\text{CN}^-$	$1,0 \cdot 10^{-24}$
$[\text{Cu}(\text{NH}_3)_4]^{2+} \rightleftharpoons \text{Cu}^{2+} + 4\text{NH}_3$	$2,1 \cdot 10^{-13}$
$[\text{FeCl}_3] \rightleftharpoons \text{Fe}^{3+} + 3\text{Cl}^-$	$7,4 \cdot 10^{-2}$
$[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{4-} \rightleftharpoons \text{Fe}^{2+} + 6\text{CN}^-$	$1,4 \cdot 10^{-37}$
$[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{3-} \rightleftharpoons \text{Fe}^{3+} + 6\text{CN}^-$	$1,5 \cdot 10^{-44}$
$[\text{FeF}_6]^{3-} \rightleftharpoons \text{Fe}^{3+} + 6\text{F}^-$	$1,0 \cdot 10^{-16}$
$[\text{Fe}(\text{SCN})_3] \rightleftharpoons \text{Fe}^{3+} + 3\text{SCN}^-$	$2,9 \cdot 10^{-5}$
$[\text{HgBr}_4]^{2-} \rightleftharpoons \text{Hg}^{2+} + 4\text{Br}^-$	$1,0 \cdot 10^{-21}$
$[\text{Hg}(\text{CN})_4]^{2-} \rightleftharpoons \text{Hg}^{2+} + 4\text{CN}^-$	$4,0 \cdot 10^{-42}$
$[\text{HgI}_4]^{2-} \rightleftharpoons \text{Hg}^{2+} + 4\text{I}^-$	$1,4 \cdot 10^{-30}$
$[\text{Hg}(\text{SCN})_4]^{2-} \rightleftharpoons \text{Hg}^{2+} + 4\text{SCN}^-$	$8,0 \cdot 10^{-22}$
$[\text{Ni}(\text{CN})_4]^{2-} \rightleftharpoons \text{Ni}^{2+} + 4\text{CN}^-$	$4,0 \cdot 10^{-31}$
$[\text{Ni}(\text{NH}_3)_4]^{2+} \rightleftharpoons \text{Ni}^{2+} + 4\text{NH}_3$	$3,4 \cdot 10^{-8}$
$[\text{PdCl}_4]^{2-} \rightleftharpoons \text{Pd}^{2+} + 4\text{Cl}^-$	$3,2 \cdot 10^{-16}$
$[\text{PtCl}_4]^{2-} \rightleftharpoons \text{Pt}^{2+} + 4\text{Cl}^-$	$1,0 \cdot 10^{-16}$
$[\text{SnCl}_6]^{4-} \rightleftharpoons \text{Sn}^{2+} + 6\text{Cl}^-$	$5,1 \cdot 10^{-11}$
$[\text{Sn}(\text{OH})_3]^- \rightleftharpoons \text{Sn}^{2+} + 3\text{OH}^-$	$4,0 \cdot 10^{-26}$
$[\text{Sn}(\text{OH})_6]^{2-} \rightleftharpoons \text{Sn}^{4+} + 6\text{OH}^-$	$1,0 \cdot 10^{-63}$
$[\text{Zn}(\text{CN})_4]^{2-} \rightleftharpoons \text{Zn}^{2+} + 4\text{CN}^-$	$2,4 \cdot 10^{-20}$
$[\text{Zn}(\text{NH}_3)_4]^{2+} \rightleftharpoons \text{Zn}^{2+} + 4\text{NH}_3$	$2,0 \cdot 10^{-9}$
$[\text{Zn}(\text{OH})_4]^{2-} \rightleftharpoons \text{Zn}^{2+} + 4\text{OH}^-$	$2,0 \cdot 10^{-18}$