

Конспект лекций

по дисциплине

«Основы аналитической  
химии»

для студентов заочного  
отделения

## Содержание

Лекция № 1. Историческая справка и основные положения аналитической химии.....	4
Лекция № 2. Стадии аналитического процесса .....	9
Лекция № 3. Качественный анализ .....	12
Лекция № 4. Дробный и систематический анализ .....	20
Лекция № 5. Анализ катионов .....	25
Лекция № 6. Анализ анионов.....	34
Лекция № 7. Количественный анализ. Титриметрический метод.....	38
Лекция № 8. Основные операции объемного анализа.....	45
Лекция № 9. Гравиметрический (весовой) метод анализа.....	52
Рекомендуемая литература.....	67

# Лекция №1. Историческая справка и основные положения аналитической химии

## 1. История развития аналитической химии

Аналитическая химия сформировалась в современную науку в процессе длительного исторического развития. С глубокой древности известны простейшие приемы качественного распознавания веществ по их твердости, вкусу, цвету и запаху, а также несложные приемы очистки их с помощью перекристаллизации, фильтрования или перегонки. В IX-X в.в. на Руси уже умели определять чистоту некоторых металлов, например чистоту серебра по его плотности, а в XVII-XVIII в.в. довольно широко пользовались так называемым „пробирным методом“. Его в совершенстве освоил Петр I при исследовании руд.

Термин „химический анализ“ был введен англичанином Бойлем в первой половине XVII в. Становление аналитической химии как науки относят к XIX в. К этому времени относится открытие законов кратных отношений (Ж. Гей-Люссак), разработка теории электрохимического дуализма (И.Я. Берцелиус), на основе которых создана теория электролитической диссоциации. В середине XIX в. накопились сведения о частных реакциях веществ и появились первые учебники с разработанной системой качественного и количественного анализа. Однако аналитическая химия начала формироваться в самостоятельную науку лишь после работ М.В. Ломоносова, который открыл закон сохранения массы вещества и ввел количественный учет при химических процессах. В книге „Первые основания металлургии или рудных дел“ он описал многие методы анализа. Периодический закон позволил систематизировать знания о соединениях, важных для химического анализа. Аналитическая классификация катионов связана с положением элементов в периодической системе. Методы разделения также базируются на периодическом законе. Таким образом, труды Д.И. Менделеева составили теоретический фундамент методов аналитической химии и определили основные направления ее развития.

Основы качественного и количественного анализа в его современном виде заложил Карл Ремигиус Фрезениус (1818-1897г.г.), предложив в 1841г. усовершенствованную схему разделения неорганических ионов. Развитию аналитической химии в России как науки способствовали работы академика В.М. Севергина (1796 г.) „Руководство к испытанию минеральных вод“, „Пробирное искусство или руководство к химическому испытанию металлических руд и других ископаемых тел“(1801).

В XVII – XIX в.в. большой вклад в разработку методов анализа ряда неорганических веществ внесли шведские химики Бергман (1732-1784) и Берцелиус (1779-1848), немецкий химик Фрезениус (1818-1837). Французский ученый Гей-Люссак (1778-1850) впервые осуществил количественное определение веществ с помощью объемного анализа. В результате работ немецких ученых Бунзена и Кирхгофа в 1859 г. был основан метод спектрального анализа. Начиная с середины

XIX в., сначала для целей идентификации, а затем и для количественных определений в аналитической химии стали использовать инструментальные методы анализа, обладающие преимуществами в чувствительности, скорости, точности выполнения анализа. Развитие инструментальных методов привело к появлению новых методов: хроматография (М.С. Цвет, 1906г.), фотометрические методы анализа (И.П. Алимарин, В.И. Кузнецов), радиометрических (В.Г. Хлопин), электрохимических (В.И. Вернадский, А.П. Виноградов, Б.П. Никольский, И.П. Алимарин). С развитием ЭВМ изменилась принципиально методология проведения химического анализа – моделирование, алгоритмизация, системного подхода – все это привело к „перестройке” в аналитической химии, которую теперь квалифицируют как науку, занимающуюся получением информации о химическом составе вещественных систем.

Развитие аналитической химии осуществляется в следующих направлениях:

- в области теории: развитие теории химических процессов, расчет сложных химических систем на основе термодинамических и квантово-химических представлений с применением алгоритмов и вычислительной техники.

- в методическом аспекте: внедрение автоматизации в аналитический контроль на основе новых методов, устанавливающих зависимость между составом и свойствами химических систем без их измерения (физико-химический анализ, лазерная, электронная, полупроводниковая техника).

- в прикладном аспекте:

- повышение предела обнаружения, то есть снижение минимальных концентраций и количеств определяемых веществ, что связано с получением вещества особой чистоты;
- увеличение точности анализа;
- создание методов анализа, обладающих высокой избирательностью, исключающих необходимость устранения мешающих компонентов;
- разработка экспрессных методов анализа, позволяющих исследовать процессы, протекающие в короткие промежутки времени (ядерные реакции);
- разработка методов микроанализа;
- разработка безразрушительных и дистанционных методов анализа (радиоактивные вещества, морские воды на больших глубинах, космические объекты).

В развитие этих направлений большой вклад внесли русские аналитики: всемирно известны их работы по анализу веществ высокой чистоты, разработке органических аналитических реагентов, фотометрии и другие. В нашей стране создан ряд методов, которые используют во многих странах (тонкослойная хроматография, бесстружковый метод анализа).

Согласно академика И.П. Алимарина дадим определение науки – аналитической химии.

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

## **2. Аналитические задачи и принципы аналитических определений**

В соответствии с определением аналитической химии как науки, занимающейся разработкой методов определения химического состава вещества, можно выделить следующие аналитические задачи: 1. Установление химического состава анализируемого объекта:

- *качественный анализ*, который включает идентификацию<sup>1</sup> объекта и обнаружение<sup>2</sup> тех или иных компонентов;
- *количественный анализ* решает задачу определения содержания (количество и концентрации) того или иного компонента в анализируемом объекте.

Между качественным и количественным анализом нет принципиального различия. Качественный анализ можно рассматривать как количественный с приближенными показаниями.

2. Определение структуры соединения, то есть установление взаимного расположения и связей элементарных составных частей в молекулах (структурный анализ).

3. Обнаружение неоднородностей на поверхности или в объеме твердых тел, распределение элементов в поверхностных слоях осуществляют методом локально-распределительного анализа.

---

<sup>1</sup> *Идентификация* – установление идентичности (тождества) исследуемого химического соединения с уже известным веществом путем сравнения их физических и химических свойств.

<sup>2</sup> *Обнаружение* – проверка присутствия в анализируемом объекте тех или иных основных компонентов, примесей, наличие функциональной группы и т.п.

#### 4. Исследование процессов во времени в ходе производственного процесса.

Для решения перечисленных задач разрабатывают различные методы, основанные на зависимости свойств вещества от его состава, и составляют методики анализа. В основе методики анализа лежат принципы аналитических определений.

*Принцип анализа* определяется явлениями природы, лежащими в основе химического или физического процесса.

Например, весовой метод, в котором количество вещества определяют путем измерения массы, основан на законе всемирного тяготения; титриметрический анализ основан на законе эквивалентов – по количеству продукта реакции можно рассчитывать количество определяемого вещества; либо проводят измерение физических свойств веществ или продуктов их химических реакций. Из физических свойств используют плотность, цвет, электрическую проводимость растворов и веществ.

### 3. Классификация аналитических методов анализа

Согласно рекомендации ИЮПАК (Международный союз чистой и прикладной химии) аналитический процесс включает в себя несколько уровней.

*Методом анализа* называют принципы, положенные в основу анализа вещества, то есть вид и природу энергии, вызывающей возмущение химических частиц вещества.

В основе анализа лежит зависимость между фиксируемым аналитическим сигналом от наличия или концентрации определяемого вещества.

*Аналитический сигнал* – это фиксируемое и измеряемое свойство объекта.

В аналитической химии методы анализа классифицируют по характеру определяемого свойства и по способу регистрации аналитического сигнала:

1. химические
2. физические
3. физико-химические

Физико-химические методы называют инструментальными или измерительными, так как они требуют применения приборов, измерительных инструментов. Рассмотрим полную классификацию химических методов анализа.

**Химические методы анализа** - основаны на измерении энергии химической реакции.

В ходе реакции изменяются параметры, связанные с расходом исходных веществ или образованием продуктов реакции. Эти изменения можно либо наблюдать непосредственно (осадок, газ, цвет), либо измерять такие величины, как расход реагента, массу образующегося продукта, время реакции и т.д.

По *цели* проведения методы химического анализа подразделяют на две группы:

**I. Качественный анализ** – заключается в обнаружении отдельных элементов (или ионов), из которых состоит анализируемое вещество.

Методы качественного анализа классифицируются:

1. анализ катионов
2. анализ анионов
3. анализ сложных смесей.

**II. Количественный анализ** – заключается в определении количественного содержания отдельных составных частей сложного вещества.

Количественные химические методы классифицируют:

1. *Гравиметрический* (весовой) метод анализа основан на выделении определяемого вещества в чистом виде и его взвешивании. Гравиметрические методы по способу получения продукта реакции делят:

- а) *химиогравиметрические* методы основаны на измерении массы продукта химической реакции;
- б) *электрогравиметрические* методы основаны на измерении массы продукта электрохимической реакции;
- в) *термогравиметрические* методы основаны на измерении массы вещества, образующегося при термическом воздействии.

2. *Волюмометрические* методы анализа основаны на измерении объема реагента, израсходованного на взаимодействие с веществом.

Волюмометрические методы в зависимости от агрегатного состояния реагента делят на:

- а) газоволюметрические методы, которые основаны на избирательном поглощении определяемого компонента газовой смеси и измерением объема смеси до и после поглощения;
- б) ликвидоволюметрические (титриметрические или объёмные) методы основаны на измерении объема жидкого реагента, израсходованного на взаимодействие с определяемым веществом.

В зависимости от типа химической реакции выделяют методы объемного анализа:

- протолитометрия – метод, основанный на протекании реакции нейтрализации;
- редоксометрия – метод, основанный на протекании окислительно-восстановительных реакциях;
- комплексонометрия – метод, основанный на протекании реакции комплексообразования;
- методы осаждения – методы, основанные на протекании реакций образования осадков.

3. *Кинетические* методы анализа основаны на определении зависимости скорости химической реакции от концентрации реагирующих веществ.

## Лекция № 2. Стадии аналитического процесса

Решение аналитической задачи осуществляется путем выполнения анализа вещества. По терминологии ИЮПАК *анализом*<sup>3</sup> называют процедуру получения опытным путем данных о химическом составе вещества.

Независимо от выбранного метода проведение каждого анализа складывается из следующих стадий:

- 1) отбор пробы (пробоотбор);
- 2) подготовка пробы (пробоподготовка);
- 3) измерение (определение); 4) обработка и оценка результатов измерений.

---

<sup>3</sup> Понятие «анализ» в философском смысле – это процесс мысленного или фактического разложения целого на составные части. Сущность первоначально имевшегося целого затем познают, воссоздавая его воображаемым синтезом. Анализ и синтез взаимосвязаны и дополняют друг друга.



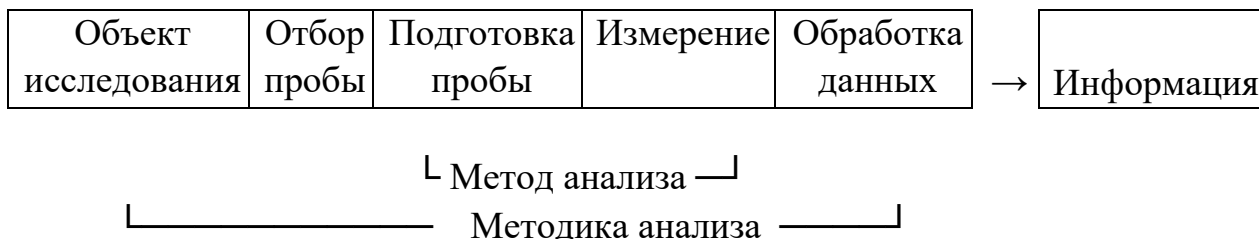


Рис1. Схематическое изображение аналитического процесса.

## 1.Отбор проб

Проведение химического анализа начинают с отбора и подготовки пробы к анализу. Следует отметить, что все стадии анализа связаны между собой. Так, тщательно измеренный аналитический сигнал не дает правильной информации о содержании определяемого компонента, если неправильно проведен отбор или подготовка пробы к анализу. Погрешность при отборе пробы часто определяет общую точность определения компонента и делает бессмысленным использование высокоточных методов. В свою очередь отбор и подготовка пробы зависят не только от природы анализируемого объекта, но и от способа измерения аналитического сигнала. Приемы и порядок отбора пробы и ее подготовки настолько важны при проведении химического анализа, что обычно предписываются Государственным стандартом (ГОСТ).

Рассмотрим основные правила отбора проб:

- Результат может быть правильным только в том случае, если проба достаточно *представительна*, то есть точно отражает состав материала, из которого она была отобрана. Чем больше материала отобрано для пробы, тем она представительней. Однако с очень большой пробой трудно работать, это увеличивает время анализа и расходы на него. Таким образом, отбирать пробу нужно так, чтобы она была представительной и не очень большой.
- Оптимальная масса пробы обусловлена неоднородностью анализируемого объекта, размером частиц, с которых начинается неоднородность, и требованиями к точности анализа.
- Для обеспечения представительности пробы необходимо обеспечить однородность партии. Если сформировать однородную партию не удастся, то следует использовать расслоение партии на однородные части. □ При отборе проб учитывают агрегатное состояние объекта.
- Должно выполняться условие по единообразию способов отбора проб: случайный отбор, периодический, шахматный, многоступенчатый отбор, отбор «вслепую», систематический отбор.
- Один из факторов, который нужно учитывать при выборе способа отбора пробы – возможность изменения состава объекта и содержания определяемого компонента во времени. Например, переменный состав

воды в реке, изменение концентрации компонентов в пищевых продуктах и т.д.

## 2. Подготовка пробы к анализу

Как правило, главное в этой стадии – это усреднение и растворение пробы.

- Начальную пробу (генеральную) гомогенизируют и усредняют методом квартования до такого количества, которое используется для анализа (лабораторная проба).
- Растворение пробы, сопровождается переводом определяемого компонента в раствор. Различают „мокрое” и „сухое” озоление.

## 3. Стадия измерения

Энергетическое или вещественное воздействие на пробу приводит к появлению динамических сигналов (изменение окраски, фазовые превращения и т.п.).

На заключительном этапе измерения аналитические сигналы регистрируют тем или иным способом и получают регистрограммы, фотографии, наборы чисел и т.д. Для выражения связи между результатами анализа и измерительными данными используют обычно следующие способы:

- 1) Табличное сопоставление (качественный анализ) – схема хода химического систематического анализа).
- 2) Графическое представление – для решения задач количественного анализа. Это кривые и диаграммы титрования, различные градуировочные графики.
- 3) Функциональные уравнения.

Полученное цифровое значение подставляют в формулу, например, в уравнение титрования:

$$V_1 H_1 = V_2 H_2 ;$$
$$H_1 = V_2 H_2 / V_1$$

## 4. Оценка результатов измерений

Это заключительная аналитическая стадия, ее осуществляют, рассчитывая случайные и систематические погрешности (ошибки). Установление химического состава вещества относится к метрологическим процедурам, связано это с тем, что в аналитической химии измерение носит не прямой, а косвенный характер, так как измеряется не число химических частиц, а, например, их общая масса, физические свойства, расход реагента и т.д. Кроме того, компоненты химической системы

оказывают взаимное влияние, и часто очень сильное, что приводит к искажениям аналитических сигналов. Все это вызывает появление погрешностей при каждом аналитическом определении.

Результаты количественного анализа оценивают такими метрологическими характеристиками, как правильность и воспроизводимость.

Если при параллельных опытах получают близкие значения количеств или концентраций определяемого вещества, то такие результаты называют *воспроизводимыми*.

Если полученные значения близки к истинному, то говорят о *правильности* результатов анализа.

Результаты могут быть правильными и воспроизводимыми; воспроизводимыми, но неправильными; неправильными и невоспроизводимыми.

Все усилия химиков-аналитиков направлены на разработку методов и методик анализа, обеспечивающих правильные и воспроизводимые результаты.

- Результат, получаемый при однократном проведении последовательных операций, предусмотренных методикой анализа, называют *единичным определением*.
- *Параллельные определения* – получение нескольких результатов единичных определений для одной пробы в практически одинаковых условиях.

*Результат анализа* – среднее значение результатов параллельных определений, характеризуется значением границ доверительного интервала (стандартным отклонением), а также воспроизводимостью и правильностью (точностью) анализа.

$$x \pm \varepsilon_p, \quad \Delta = \frac{\varepsilon_p \cdot 100}{x} \quad (\%) \text{ (точность анализа)}$$

где:

$x$  – среднее арифметическое значение;

$\varepsilon_p = t_p S_x$  – доверительный интервал;  $t_p$

– коэффициент Стьюдента;  $S_x$  –

стандартное отклонение.

## Лекция №3. Качественный анализ

### 1. Основные понятия качественного анализа

Несмотря на возросшую роль теоретических и инструментальных аспектов в курсе химии, изучение химических свойств по-прежнему составляет неотъемлемую основу любого химического образования. Важную роль в изучении свойств веществ играет курс качественного неорганического анализа. В настоящее время качественный анализ рассматривается не столько как часть аналитической химии, сколько как введение в общую химию.

Качественный анализ заключается в обнаружении отдельных элементов (или ионов), из которых состоит анализируемое вещество.

Исследуя какое-нибудь новое соединение, прежде всего, определяют из каких элементов (или ионов), оно состоит, а затем уже количественные отношения, в которых они содержатся. Поэтому качественный анализ вещества, как правило, предшествует количественному.

## 2. Аналитические реакции и способы их выполнения

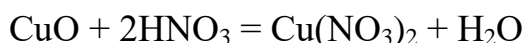
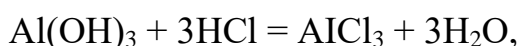
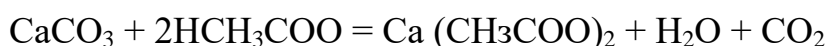
Анализируемые вещества могут находиться в различных агрегатных состояниях (твердом, жидком и газообразном). Соответственно этому и качественные аналитические реакции могут быть выполнены „сухим” или „мокрым” путем. Анализ сухим путем осуществляют с помощью таких приемов, как проба на окрашивание пламени, получение цветных стекол („перлов”) и рассмотрение металлических —корольков”. Эти приемы называют пирохимическими (от греч. „пир” - огонь).

При выполнении окрашивания в пламени пробы, исследуемое вещество на петле платиновой (или нихромовой) проволоочки вносят в бесцветное пламя горелки. По характерной окраске пламени узнают о присутствии того или иного элемента. Например, натрий окрашивает пламя в ярко желтый цвет, калий- в фиолетовый, медь и бор - в ярко-зелёный, свинец и мышьяк – в бледно-голубой.

Окрашенные стекла, или перлы, готовят сплавлением исследуемого вещества с бурой  $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$  (или с гидрофосфатом натрия-аммония  $\text{NaNH}_4\text{HPO}_4 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ ) в ушке платиновой проволоочки над пламенем. Окраска перла указывает на присутствие того или иного металла. Например, хром окрашивает перл буры в зеленый цвет, кобальт - в синий, марганец - в фиолетовый.

Металлические корольки получают при прокаливании анализируемых минералов на древесном угле с помощью паяльной трубки. По внешнему виду их также можно судить о составе испытуемого материала.

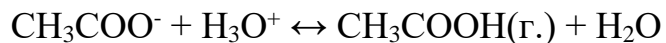
Анализ „сухим” путем используют главным образом в полевых условиях для качественного или полуколичественного исследования минералов и руд. В лабораторных условиях обычно применяют анализ „мокрым” путем, который основан на реакциях в растворах. Естественно, что при этом исследуемое вещество должно быть сначала переведено в раствор. Если оно не растворяется в дистиллированной воде, то используют уксусную, соляную, азотную и другие кислоты. Химически взаимодействуя с кислотами, анализируемое вещество (соль, гидроксид или оксид) превращается в легко растворимое соединение:



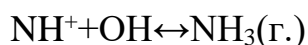
В полученном растворе обнаруживают те или иные ионы.

Не все химические реакции пригодны для качественного анализа. Аналитическими являются только те реакции, которые сопровождаются каким-нибудь внешним эффектом, позволяющим установить, что химический процесс происходит: выпадением или растворением осадка, изменением окраски анализируемого раствора, выделением газообразных веществ.

### Кислотно-основные реакции



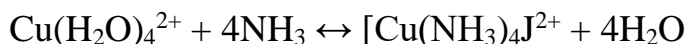
Выделение свободной уксусной кислоты (обозначение г. — газ) при добавлении сильной кислоты (например, соляной или серной) используется для обнаружения ацетат-ионов. Партнером ацетат-иона в этой реакции является ион водорода, существующий в воде и гидратированной форме, формулу которой записывают обычно как  $\text{H}_3\text{O}^+$  (правильнее было бы записывать  $(\text{H}_2\text{O})_4\text{H}^+$  или  $\text{H}_9\text{O}_4^+$ ). Аналогичным образом (по выделению свободного аммиака при действии сильных щелочей, например гидроксида натрия) можно обнаружить и ион аммония:



### Реакции комплексообразования



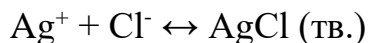
Растворение малорастворимого хлорида серебра (см. ниже, «реакции осаждения») при действии аммиака происходит вследствие образования диаминного комплекса серебра.



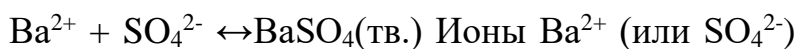
В гидратированном ионе  $\text{Cu}^{2+}$  происходит обмен молекул воды на молекулы аммиака с образованием интенсивно окрашенного синего аммиаката меди.

Используются также реакции комплексообразования с органическими реагентами 8-оксихинолином, ализарином S и др.

### Реакции осаждения



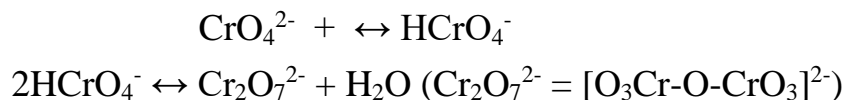
Ионы  $\text{Ag}^+$  (или  $\text{Cl}^-$ ) осаждаются в виде малорастворимого хлорида серебра (о его растворении см. выше).



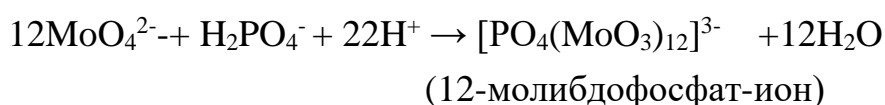
осаждаются в виде малорастворимого сульфата бария.

## Реакции полимеризации

Многие вещества в водных растворах способны образовывать димеры или полимеры линейного или циклического строения. Простейшим примером может служить димеризация хромат-иона с образованием бихромат-иона, сопровождающаяся изменением желтой окраски на оранжевую:



Еще одной важной в аналитическом отношении реакцией является взаимодействие ионов двух различных типов с образованием смешанного полимерного соединения, так называемого *гетерополисоединения*. Примером может служить взаимодействие молибдат- и фосфат-ионов:

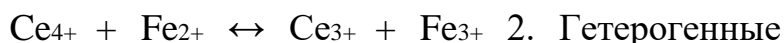


Эта реакция применяется для обнаружения фосфат-иона по образованию желтого осадка гетерополисоединения.

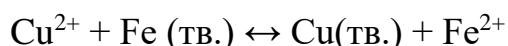
## Окислительно-восстановительные реакции

Эти реакции связаны с переносом электронов и могут протекать в различных формах.

1. Простой обмен электронами:



2. Гетерогенные реакции между ионами в растворе и твердыми веществами:



3. Реакции диспропорционирования:



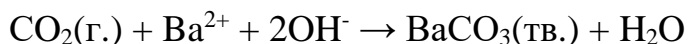
4. Реакции компропорционирования (синпропорционирования):



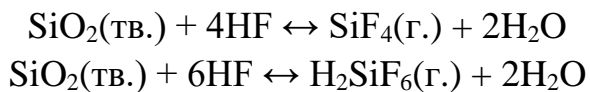
## Реакции с выделением газов

Для обнаружения ионов часто используют реакции с выделением газов (например, см. приведенные выше кислотно-основные реакции). Выделяющийся газ затем обычно вступает в другую реакцию, которая, собственно, и используется для обнаружения. Например, для обнаружения карбонат-ионов используют выделение диоксида углерода при действии кислот. Выделяющийся газ можно затем обнаружить при помощи реакции образования малорастворимого карбоната бария:

$$\text{H}^+ + \text{HCO}_3^- \rightarrow \text{H}_2\text{O} + \text{CO}_2(\text{г.})$$



В аналитическом отношении важное значение имеет также реакция диоксида кремния и плавиковой кислоты (HF), сопровождающаяся образованием летучих соединений кремния с фтором:



В зависимости от количества плавиковой кислоты образуется либо тетрафторид кремния, либо летучая кремнефтороводородная кислота. Чтобы равновесия указанных реакций сместить вправо, необходимо связать выделяющуюся воду путем добавления концентрированной серной кислоты. Смещение этих равновесий в обратном направлении можно использовать для обнаружения выделившихся газов по выпадению осадка диоксида кремния.

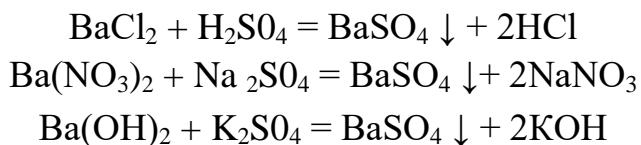
С точки зрения *наблюдаемых эффектов* все реакции обнаружения можно разделить на четыре группы:

- 1) образование характерных осадков,
- 2) растворение осадков,
- 3) появление (изменение) окраски, 4) выделение газов.

### 3. Качественные реакции как реакции между ионами

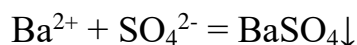
В качественном анализе имеют дело преимущественно с водными растворами электролитов, т. е. солей, оснований и кислот, диссоциирующих на ионы. Можно сказать, что каждый ион обладает определенными свойствами, которые он сохраняет независимо от присутствия в растворе других ионов. Например, катион водорода, присутствующий в водном растворе любой кислоты, независимо от ее аниона окрашивает синий лакмус в красный цвет и проявляет другие, характерные для него свойства.

Поскольку сильные электролиты практически полностью ионизированы, при смешении растворов в реакцию могут вступать только ионы. Проиллюстрируем это положение несколькими примерами взаимодействия веществ, дающих при диссоциации ионы  $\text{Ba}^{2+}$  и  $\text{SO}_4^{2-}$ :



Продуктом всех этих реакций является белый мелкокристаллический осадок сульфата бария, не растворимый в кислотах и щелочах.

Получение одного и того же продукта при взаимодействии трех пар различных соединений легко объясняется ионной теорией. Ведь сущность приведенных трех реакций может быть выражена следующим ионным уравнением:



Следовательно, сульфат бария  $\text{BaSO}_4$  образуется всякий раз, когда при смешении растворов катионы  $\text{Ba}^{2+}$  встречаются с анионами  $\text{SO}_4^{2-}$ . Поэтому с помощью сульфат-ионов можно обнаруживать в растворе катионы  $\text{Ba}^{2+}$  и, наоборот, с помощью ионов бария – анионы  $\text{SO}_4^{2-}$ .

Таким образом, реакции, происходящие в растворах между электролитами, это реакции между ионами. Поэтому аналитическими реакциями обнаруживают не химические вещества, а образуемые ими катионы и анионы.

Анализ мокрым путем позволяет уже по результатам качественных испытаний установить формулу соединения. Например, если в исследуемом растворе обнаружены только ионы  $\text{Na}^+$  и  $\text{NO}_3^-$ , то, очевидно, что он содержит нитрат натрия (натриевую селитру). Обнаружив в исследуемом веществе катион  $\text{Fe}^{3+}$  и анион  $\text{SO}_4^{2-}$ , можно считать, что это сульфат железа (III)  $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$ .

#### **4. Условия выполнения аналитических реакций, их чувствительность, специфичность и селективность**

Выполняя аналитическую реакцию, нужно строго соблюдать определенные условия, которые зависят от свойств получающегося продукта. При несоблюдении этих условий результат не может считаться достоверным.

Одним из условий выполнения реакций является *среда* анализируемого раствора. Например, нельзя обнаруживать ион  $\text{Ca}^{2+}$  действием оксалата аммония  $(\text{NH}_4)_2\text{C}_2\text{O}_4$  в присутствии сильной кислоты, так как оксалат кальция  $\text{CaC}_2\text{O}_4$  растворим в сильных кислотах. Осадок хлорида серебра  $\text{AgCl}$ , растворимого в аммиаке  $\text{NH}_4\text{OH}$ , не может быть получен в аммиачной среде. Если осадок какого-либо вещества выпадает только в нейтральной среде, то анализируемый раствор предварительно нейтрализуют кислотой или щелочью. Например, осадок гидротартрата калия  $\text{KHC}_4\text{H}_4\text{O}_6$  может быть получен только в нейтральной среде. Другим условием выполнения реакций является поддержание необходимой *температуры* раствора. Большинство аналитических реакций выполняют „на холоду“, т. е. при комнатной температуре или даже при охлаждении пробирки водой под краном. Это необходимо, например, при осаждении гексагидроксостибиата (V) натрия  $\text{Na}[\text{Sb}(\text{OH})_6]$  или гидротартрата калия. Некоторые реакции требуют нагревания до определенной температуры. Так, обнаружение иона  $\text{NH}_4^+$  действием щелочи на исследуемый раствор выполняют при нагревании.

Не менее важна достаточно высокая *концентрация* обнаруживаемого иона в растворе. Если образующееся соединение малорастворимо и выпадает в осадок при очень небольшой концентрации открываемого иона, то говорят, что реакция высокочувствительна. Если же образующееся соединение заметно растворимо в воде, то реакцию считают малочувствительной. Такие реакции удаются лишь при



сравнительно высокой концентрации обнаруживаемого иона в анализируемом растворе (или при образовании в растворе окрашенного соединения).

Чувствительность реакций характеризуют количественно при помощи двух величин - обнаруживаемого минимума и минимальной концентрации.

*Обнаруживаемый минимум* - это наименьшее количество иона, которое удастся обнаружить с помощью данной реакции (при соблюдении необходимых условий).

Выражают обнаруживаемый минимум в миллионных долях грамма - микрограммах, иногда обозначаемых буквой  $\gamma$  ( $1\gamma = 1 \text{ мкг} = 10^{-6} \text{ г}$ ). Например, при обнаружении иона  $\text{K}^+$  в виде гексахлороплатината (IV) калия  $\text{K}_2[\text{PtCl}_6]$  обнаруживаемый минимум составляет 0,1 мкг.

*Минимальная концентрация* показывает, при каком разбавлении раствора реакция еще дает положительный результат.

При обнаружении иона  $\text{K}^+$  в виде гексахлороплатината (IV) калия минимальная концентрация выражается отношением 1:10 000. Следовательно, катион  $\text{K}^+$  можно обнаружить, если на 1 г его в растворе приходится не более 10 000 мл воды.

#### **Чувствительность реакций на катионы меди (II)**

Реагент	Образующееся соединение	Эффект реакции	Обнаруживаемый минимум, мкг	Минимальная концентрация
HCl	$\text{H}[\text{CuCl}_3]$	Зеленое окрашивание раствора	1	1:50 000
$\text{NH}_3$	$[\text{Cu}(\text{NH}_3)_4]\text{Cl}_2$	Синее окрашивание раствора	0,2	1:250 000
$\text{K}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6]$	$\text{Cu}_2[\text{Fe}(\text{CN})_6]$	Коричневый осадок	0,02	1:2 500 000

Из приведенных данных видно, что чувствительность реакции с гексацианоферратом (II) калия в 10 раз выше, чем реакции с аммиаком, и в 50 раз выше, чем с соляной кислотой.

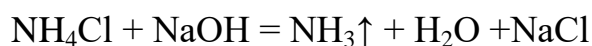
В качественном анализе применяют только те реакции, обнаруживаемый минимум которых не превышает 50 мкг, а минимальная концентрация ниже, чем 1:1000.

Чувствительность реакций сильно зависит от условий их выполнения: концентрации реактивов, продолжительности их действия, способа наблюдения внешнего эффекта, температуры, присутствия посторонних веществ и т.д.

Помимо чувствительности, большое значение для анализа имеет *специфичность реакции*.

*Специфической* называют такую реакцию, которая позволяет обнаружить ион в присутствии любых других ионов.

Например, специфична реакция обнаружения иона  $\text{NH}_4^+$  действием щелочи при нагревании, так как в этих условиях аммиак  $\text{NH}_3$  может выделяться только из солей аммония:



Специфична и широко известная реакция на иод с крахмалом. Однако специфических реакций сравнительно немного.

Гораздо более распространены так называемые *селективные*, или *избирательные*, реакции, которые дают сходный внешний эффект с несколькими ионами. Например, оксалат аммония образует осадки с ограниченным числом катионов ( $\text{Ca}^{2+}$ ,  $\text{Ba}^{2+}$ ,  $\text{Sr}^{2+}$  и др.). Чем меньше таких ионов, тем более выражена избирательность (селективность) реакции.

*Групповыми реактивами* называются реактивы, которые одинаково реагируют с рядом ионов и могут применяться для отделения целой группы сходных ионов от других ионов. Иногда посторонний ион, присутствуя в растворе, не взаимодействует непосредственно с прибавляемым реактивом, но, тем не менее, понижает чувствительность выполняемой реакции. По мере увеличения концентрации постороннего иона отрицательное влияние его усиливается. Наконец, при некотором предельном отношении концентраций обнаруживаемого и постороннего ионов реакция становится недостоверной. Например, катион  $\text{Pb}^{2+}$  можно обнаружить в виде иодида свинца  $\text{PbI}_2$  действием иодида калия в присутствии постороннего иона  $\text{Cu}^{2+}$ , но только в том случае, если концентрация  $\text{Cu}^{2+}$  будет превышать концентрацию  $\text{Pb}^{2+}$  не более чем в 25 раз. В данном случае предельное отношение концентраций  $\text{Pb}^{2+}$  и  $\text{Cu}^{2+}$  равно 1 : 25.

Чтобы устранить влияние посторонних ионов, иногда пользуются так называемыми *маскирующими средствами*, которые переводят мешающие ионы в малодиссоциирующие или комплексные соединения. Концентрация посторонних ионов в растворе сильно понижается и помехи устраняются.

## 5. Методы повышения чувствительности реакций

Чувствительность реакции зависит от многих факторов и может быть повышена, если тем или иным способом увеличить концентрацию обнаруживаемого иона в растворе.

Обогатить раствор обнаруживаемым ионом и, следовательно, повысить чувствительность реакции можно с помощью ионного обмена, экстрагирования соединений органическими растворителями, путем соосаждения, а также некоторыми другими способами (дистилляция, электролиз, удаление примесей, мешающих выполнению реакции и т. п.).

**Метод ионного обмена.** Для концентрирования ионов этим методом в качественном анализе используют так называемые *ионообменные смолы* (иониты). Одни из них поглощают из раствора катионы и называются катионитами, другие сорбируют анионы и именуются *анионитами*.

Процесс ведут либо в статических условиях, внося зерна ионита в исследуемый раствор, либо в динамических, пропуская анализируемый раствор через —колонку— трубку, наполненную ионитом. При этом каждое зерно ионита накапливает в себе обнаруживаемый ион.

Концентрирование ионов в статических условиях несложно. Переносят 2-3 мл испытуемого раствора в маленький фарфоровый тигель. Для поглощения катионов прибавляют 35-40 набухших зерен катионита (КУ-2, КУ-1 или СБС) в виде двух капель суспензии, а для извлечения анионов - такое же количество зерен анионита (АВ-17, АВ-16 или ЭДЭ-10П). Перемешивают содержимое тигля стеклянной палочкой 5 мин, сливают жидкость, а зерна ионита, адсорбировавшие обнаруживаемый ион, помещают в каплю реактива и наблюдают форму и цвет образовавшихся кристаллов.

Этот метод позволяет повысить чувствительность многих реакций в десятки и сотни раз.

**Метод экстрагирования.** Экстрагирование - это один из видов фазового разделения веществ. Оно основано на том, что некоторые органические растворители, не смешивающиеся с водой, обладают способностью извлекать из водных растворов отдельные компоненты смесей.

Для экстрагирования подбирают такой органический растворитель, в котором определяемое вещество растворяется хорошо, а другие компоненты смеси практически не растворяются.

Смесь двух жидкостей и растворенного вещества встряхивают, после чего оставляют стоять до появления резкой границы раздела между жидкостями. Из полученного экстракта определяемое вещество выделяют выпариванием, высушиванием, перегонкой или кристаллизацией.

Например, ионы железа (III) из солянокислых водных растворов чаще всего экстрагируют диэтиловым эфиром в виде железохлористоводородной кислоты  $H[FeCl_4]$  желтого цвета. Это позволяет отделить железо от других элементов, не образующих хлоридных комплексов.

**Метод соосаждения.** Это один из наиболее простых и эффективных способов концентрирования ионов.

В раствор, содержащий следы определяемого иона, вводят посторонний катион (или анион), который и осаждают подходящим реактивом в виде малорастворимого соединения. При этом соосаждаются и следы определяемого иона. Таким образом, получающийся осадок играет роль коллектора, т. е. собирателя определяемых ионов. Установлено, что чем меньше концентрация определяемого иона в растворе, тем полнее он сорбируется коллектором.

Причины соосаждения определяемых ионов с коллекторами различны. К ним относятся адсорбция соосаждаемых ионов (или соединений) на поверхности коллектора, ионный обмен, образование твердых растворов.

В аналитической практике используются как неорганические (гидроокиси алюминия и железа, фосфат железа), так и органические соосадители (малорастворимые соединения ионов органических веществ, например метилового фиолетового, метилового оранжевого, нафталин,  $\alpha$ -сульфоокислоты, диметиламиноазобензола). Предпочтение отдается органическим соосадителям, которые позволяют выделять определяемые ионы из растворов с концентрацией до  $1 : 10^{13}$  и отличаются высокой селективностью. Кроме того, органические соосадители легко озоляются, благодаря чему соосаждаемые элементы удается получить в чистом виде.

Следует помнить, что несоблюдение оптимальных условий выполнения той или иной реакции (температура, pH раствора, количество реагента) ведет к понижению ее чувствительности.

## **Лекция № 4. Дробный и систематический анализ**

### **1. Основные понятия темы**

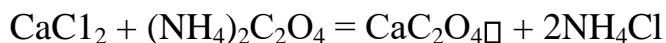
Специфические реакции позволяют обнаруживать ион в отдельной порции анализируемого раствора, не считаясь с присутствием других ионов. При этом последовательность обнаружения ионов может быть произвольной.

*Дробным анализом* называют обнаружение ионов с помощью специфических реакций в отдельных порциях анализируемого раствора, производимое в любой последовательности.

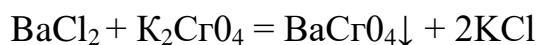
Дробный анализ применяют агрохимические и заводские лаборатории, особенно в тех случаях, когда состав исследуемого материала достаточно хорошо известен и требуется только проверить отсутствие некоторых примесей. Если же используемые реакции не специфичны, а мешающее действие посторонних ионов устранить не удастся, то проведение дробного анализа невозможно. В этом случае применяют *систематический ход* анализа.

*Систематическим ходом анализа* – называется определенная последовательность выполнения аналитических реакций, при которой каждый ион обнаруживают после того, как будут обнаружены и удалены другие ионы, мешающие его обнаружению.

Допустим, что раствор нужно испытать на присутствие катиона  $\text{Ca}^{2+}$ , но в нем одновременно может содержаться и ион  $\text{Ba}^{2+}$ . Катион  $\text{Ca}^{2+}$  принято обнаруживать в виде оксалата:



Эта реакция достаточно чувствительна, но не специфична, так как оксалат аммония  $(\text{NH}_4)_2\text{C}_2\text{O}_4$  дает белый кристаллический осадок не только с  $\text{Ca}^{2+}$ , но также с  $\text{Ba}^{2+}$  и некоторыми другими ионами. Поэтому прежде чем обнаруживать катион  $\text{Ca}^{2+}$ , необходимо проверить, присутствует ли в растворе мешающий ион  $\text{Ba}^{2+}$ . Последний можно обнаружить в отдельной порции раствора, действуя хроматом калия, с которым  $\text{Ba}^{2+}$  дает характерный желтый осадок:



Присутствие иона  $\text{Ca}^{2+}$  не мешает обнаружению иона  $\text{Ba}^{2+}$  этой реакцией, так как хромат кальция  $\text{CaCrO}_4$  хорошо растворим в воде (выпадает в осадок только из очень концентрированных растворов солей кальция).

Дальнейший ход анализа зависит от результата проведенного испытания. Если окажется, что ион  $\text{Ba}^{2+}$  отсутствует, то в другой порции раствора можно обнаруживать катион  $\text{Ca}^{2+}$ , действуя оксалатом аммония  $(\text{NH}_4)_2\text{C}_2\text{O}_4$ . Если же катион  $\text{Ba}^{2+}$  присутствует, то прежде чем обнаруживать  $\text{Ca}^{2+}$ , следует полностью удалить из раствора ионы  $\text{Ba}^{2+}$ . Для этого на весь раствор действуют избытком хромата калия  $\text{K}_2\text{CrO}_4$  (или дихромата калия  $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ ), убеждаются, что ионы  $\text{Ba}^{2+}$  полностью осаждены в виде хромата бария  $\text{BaCrO}_4$  и, отделив осадок, беспрепятственно обнаруживают катионы  $\text{Ca}^{2+}$ .

Следовательно, в систематическом ходе анализа применяют не только *реакции обнаружения* отдельных ионов, но также и *реакции отделения* их друг от друга.

Разделение ионов чаще всего основывается на различной растворимости аналогичных солей (например,  $\text{BaCrO}_4$  и  $\text{CaCrO}_4$ ). Иногда в этих целях используют и различную летучесть соединений. Так, отделение катиона  $\text{NH}_4^+$  от ионов  $\text{Na}^+$ ,  $\text{K}^+$  и  $\text{Mg}^{2+}$  осуществляют выпариванием раствора и прокаливанием сухого остатка. При этом непрочные соли аммония разлагаются, улетучиваются, и соединения  $\text{Na}^+$ ,  $\text{K}^+$  и  $\text{Mg}^{2+}$  освобождаются от мешающих примесей этих солей, отделяя один ион от другого, нужно внимательно следить за полнотой этого разделения, без которой результаты анализа будут ошибочными. Например, при неполном удалении иона  $\text{NH}_4^+$  можно в дальнейшем „переоткрыть”  $\text{K}^+$  и  $\text{Na}^+$ , так как с реактивами на эти катионы взаимодействуют и соли аммония. Полноту удаления мешающего иона проверяют в каждом случае специальной пробой. Систематический анализ не следует противопоставлять дробному: эти методы взаимно дополняют друг друга.

Каждый из них имеет свою область применения.

## **2. Макро-, полумикро-, микро- и ультрамикроанализ**

В зависимости от количества исследуемого вещества, объема раствора и техники выполнения операций аналитические методы качественного анализа подразделяют на *макро-, микро- и полумикрометоды*.

1.Макрометод - наиболее старый метод химического анализа, при котором для анализа берут сравнительно большие количества вещества и реактивов: 1 г сухого вещества или 20-30 мл реактива,

2.Микрометод - при этом методе для исследования берут примерно в 100 раз меньшие количества вещества, чем в макрометоде: 5-10 мг сухого вещества или 0.20.3 мл раствора, При микрометоде используют высокочувствительные реакции – микрокристаллоскопические и капельные, которые проводят на предметном стекле, а о наличии определяемого вещества судят по форме кристаллов, рассматривая их под микроскопом,

3.Полумикрометод - занимает промежуточное положение между макро- и микрометодом. Для анализа берут: 50 мг сухого вещества или 0.1-1.0 мл раствора. Применяют в основном те же реакции, что и при макрометоде, но выполняют их с меньшим количеством реагирующих веществ. Этот метод анализа наиболее удобен, так как требует наименьших затрат, времени, реактивов и оборудования.

### **3. Техника выполнения важнейших операций в качественном анализе**

При проведении качественного анализа полумикрометодом приходится выполнять множество операций, требующих определенных навыков. К таким операциям относятся: осаждение ионов, нагревание растворов, центрифугирование, выпаривание, промывание осадка и т.д.

#### *1. Нагревание*

При нагревании пробирок с большим количеством растворов на спиртовке (или горелке) жидкость может быть выброшена паром. Поэтому лучше всего нагревание вести на слабо кипящей бане.

#### *2. Осаждение*

Реакции осаждения ионов в форме труднорастворимых соединений применяются в качественном анализе с целью:

1. отделения катионов одних аналитических групп от других;
2. выделения ионов данного элемента из смеси или удаления мешающих ионов;
3. обнаружения отдельных ионов.

При проведении реакций осаждения для отделения катионов той или иной аналитической группы следует иметь в виду, что катионов этой группы может совсем не быть в исследуемом растворе, поэтому необходимо реакцию осаждения сначала проделать в отдельной пробе с 2-3 каплями анализируемого раствора. При положительном результате этой пробы следует провести осаждение ионов данной группы из большого объема исследуемого раствора.

Техника осаждения следующая: налить в пробирку несколько капель исследуемого раствора и медленно по каплям приливать к нему соответствующий реактив, перемешивая стеклянной палочкой после добавления каждой капли реактива, что ускоряет выпадение осадка. Дать осадку осесть так, чтобы раствор над осадком стал прозрачным. Далее проверить полноту осаждения, для этого прибавить еще 1 каплю реактива и, если она не вызовет помутнения прозрачного раствора над осадком, то осаждение закончено. В противном случае осаждение надо продолжить, добавив к смеси еще несколько капель реактива. Необходимо помнить, что большой избыток реактива - осадителя может вызвать частичное или полное растворение осадка в результате образования растворимых комплексных соединений. Если осаждаемое вещество может переходить в коллоидное состояние, смесь надо подогреть на водяной бане, так как нагревание способствует процессу коагуляции.

#### *3. Центрифугирование*

В качественном анализе для отделения осадка от раствора производят центрифугирование с помощью электрической центрифуги. При работе с центрифугой следует выполнять следующие правила:

1. Следить за равномерностью загрузки. Для этого следует брать одинакового размера центрифужные пробирки и наполнять их равными объемами жидкости с осадком, но не более, чем на  $\frac{2}{3}$  высоты пробирки. При работе только с одной пробиркой в противоположный патрон центрифуги нужно помещать такую же пробирку с равным объемом воды.
2. Перед включением центрифуги обязательно нужно закрыть защитный металлический кожух.
3. Включать и выключать центрифугу необходимо посредством плавного, без рывков поворота реостата.
4. Для отделения кристаллических осадков достаточно 2-х минутное центрифугирование; для отделения рыхлых, хлопьевидных осадков – 3-4 минутное.

Если за это время отделение осадка не произойдет, то жидкость с осадком необходимо нагреть или добавить к ней 1 каплю раствора сильного электролита, не взаимодействующего с осадком, затем вновь отцентрифугировать. В результате коагуляции коллоидов центрифугирование пойдет нормально.

#### *4. Перенесение центрифугата*

Если осадок, полученный при центрифугировании, очень плотный, то надосадочную жидкость (центрифугат) можно осторожно слить с осадка в другую пробирку. Если осадок рыхлый, центрифугат переносят в другую пробирку с помощью глазной пипетки, стараясь не задеть осадок. Если центрифугата над осадком очень мало, то используют капиллярную гашетку.

#### *5. Промывание осадка*

Промывание осадка проводят в том случае, если осадок должен быть подвержен дальнейшему анализу и необходимо освободиться от примесей, попавших в него из раствора. В качестве промывной жидкости используют дистиллированную воду или разбавленный раствор осадителя. К осадку в центрифужной пробирке нужно прилить около 1 мл. промывной жидкости и тщательно перемешать ее с осадком тонкой стеклянной палочкой. Затем содержимое пробирки отцентрифугировать, жидкость удалить пипеткой. Операцию промывания повторить 2-3 раза, используя свежие порции промывной жидкости.

Когда требуется промывать осадок горячей водой, нужно в пробирку с осадком прилить немного дистиллированной воды, перемешать стеклянной палочкой и нагреть на водяной бане в течение 1-2 минут. Затем отцентрифугировать и удалить центрифугат.



### *6. Растворение осадка*

Следует помнить, что отделенный от центрифугата осадок нельзя оставлять на длительное время, так как изменяется его структура и состав, в результате уменьшается растворимость. Поэтому свежесосажденные осадки всегда растворяются легче, чем высушенные. Для растворения к осадку нужно прилить по каплям растворитель, постоянно перемешивая его стеклянной палочкой. Не следует спешить с избытком растворителя. А если осадок растворяется медленно, лучше нагреть его на водяной бане.

### *7. Выпаривание растворов*

Выпаривание может быть частичным и полным. Частичное выпаривание проводят с целью повышения концентрации раствора. Полное выпаривание растворителя применяется при удалении летучих веществ (например, аммиака). При этом получают сухой осадок, который затем прокаливают. Выпаривание проводят в фарфоровой чашке или тигле на электрической плитке с асбестовой сеткой. Очень малые количества растворов (1-2 капли) выпаривают на стеклянной пластинке или на часовом стекле, пользуясь предварительно нагретой асбестовой сеткой. Выпаривание с выделением вредных газов и паров ( $\text{HCl}$ ,  $\text{HNO}_3$ ,  $\text{NH}_3$  и т.д.) следует продолжить под тягой.

### *8. Прокаливание осадка*

Прокаливание осадка в качественном анализе проводят с целью удаления органических веществ и аммонийных солей. Прокаливание ведут в той же фарфоровой чашке или тигле, откуда предварительно была выпарена жидкость, на электрической плитке. После окончания прокаливания чашку или тигель переносят с помощью тигельных щипцов на асбестовую сетку и дают остыть.

## Лекция № 5. Анализ катионов

При систематическом анализе принято деление катионов и анионов на аналитические группы. Наиболее удобная, применяемая и в настоящее время классификация катионов, разработана Н.А. Меншуткиным в 1871 г. Все существующие ныне классификации предусматривают деление катионов на 5 или 6 аналитических групп на основании следующих их свойств:

1. На различии растворимости хлоридов, карбонатов, сульфатов или гидроксидов.
2. На амфотерных свойствах некоторых гидроксидов.
3. На способности ряда гидроксидов образовывать комплексные аммиакаты.

### Классификация катионов на аналитические группы

№	Катионы	Групповая характеристика	Групповой реактив	Получаемые соединения
1	$K^+$ , $Na^+$ , $NH_4^+$ , $Mg^{2+}$	Соли и гидроксиды растворимы в воде	$\square\square\square\square\square\square\square$	$\square\square\square\square\square\square\square\square\square\square$
2	$Ca^{2+}$ , $Ba^{2+}$ , $Sr^{2+}$	Карбонаты не растворимы в воде, но растворимы в кислотах. Сульфаты не растворимы в воде и в кислотах.	$(NH_4)_2CO_3$ 2н. раствор	$CaCO_3\downarrow$ , $BaCO_3\downarrow$ , $SrCO_3\downarrow$ Аморфные осадки белого цвета.
3	$Al^{3+}$ , $Fe^{2+}$ , $Fe^{3+}$ , $Mn^{2+}$ , $Zn^{2+}$ , $Cr^{2+}$ .	Сульфиды не растворимы в воде, но растворимы в кислотах. Гидроксиды не растворимы в воде, но могут растворяться в кислотах	$(NH_4)_2S$ 6н. раствор	$FeS\downarrow$ , $Fe_2S_3\downarrow$ - черные, $MnS\downarrow$ - розоватый, $ZnS\downarrow$ - белый, $Al(OH)_3\downarrow$ - белый, $Cr(OH)_3\downarrow$ - серозеленый.
4	$Ag^+$ , $Pb^{2+}$ , $Hg^{2+}$	Хлориды не растворимы в воде.	$HCl$ 2н. раствор	$AgCl\downarrow$ , $PbCl_2\downarrow$ , $Hg_2Cl_2\downarrow$ - осадки белого цвета.

5	$\text{Cu}^{2+}, \text{Co}^{2+}, \text{Ni}^{2+}, \text{Cd}^{2+}, \text{Bi}^{3+}$	Гидроксиды и основные соли не растворимы в воде, но растворимы в избытке аммиака.	$\text{NH}_4\text{OH}$ 2н. раствор в избытке	Раствор $\text{Cu}(\text{NH}_3)_4^{2+}$ - синий, $\text{Co}(\text{NH}_3)_4^{2+}$ - грязно-желтый, $\text{Ni}(\text{NH}_3)_4^{2+}$ - синий, $\text{Cd}(\text{NH}_3)_4^{2+}$ - бесцветный, $\text{Bi}(\text{OH})_2\text{Cl} \downarrow$ - белый.
6	$\text{Sn}^{2+}, \text{Sn}^{4+}, \text{Sb}^{3+}, \text{Sb}^{5+}, (\text{As}^{3+}, \text{As}^{5+})$	Гидроксиды амфотерны. Сульфиды нерастворимы в воде, но растворимы в сульфидах Na, K и аммония.	$\text{NaOH}$ , $\text{KOH}$ , $\text{NH}_4\text{OH}$ , 3н. растворы	$\text{H}_4\text{SnO}_4 \downarrow$ , $\text{Sn}(\text{OH})_2 \downarrow$ , $\text{HSbO}_2 \downarrow$ , $\text{HSbO}_3 \downarrow$ - белые осадки, растворимые в избытке щелочей.

### Первая аналитическая группа катионов: $\text{K}^+$ , $\text{Na}^+$ , $\text{NH}_4^+$ , $\text{Mg}^{2+}$

Почти все соли калия, натрия, аммония и большинство солей магния хорошо растворимы в воде. Поэтому группового реактива, осаждающего все четыре катиона, нет.

Калий и натрий относятся к 1 группе периодической системы элементов и образуют сильные щелочи. Гидроксид аммония является слабым основанием, но катион аммония близок по свойствам к катиону калия и образует несколько аналогичных малорастворимых солей. Соли аммония разлагаются при нагревании и могут быть удалены прокаливанием. Гидроксид магния - слабое основание, плохо растворимое в воде. Труднорастворимы также фосфат магния и карбонат. Гидроксокарбонат магния растворяется в избытке солей аммония и при действии карбонатом аммония в присутствии хлорида аммония в осадок не выпадает. Поэтому при систематическом анализе ион магния остается в растворе с катионами 1 группы. По этой причине он и отнесен к этой группе.

При систематическом анализе катионы калия, натрия и магния обнаруживают в последнюю очередь, так как катионы других групп мешают их обнаружению и должны быть удалены. В водных растворах катионы 1 группы бесцветны, образуемые ими соли имеют окраску только в тех случаях, когда в их состав входят окрашенные анионы, например: перманганат, хромат или дихромат - ионы.

Катионы 1 аналитической группы содержатся в почвах как в подвижном, доступном для усвоения растениями состоянии, так и в связанном. Они вносятся в почву в виде минеральных удобрений. Калий в виде -калийной селитры, сульфата, хлорида и других солей. Натрий - составная часть чилийской селитры ( $\text{NaNO}_3$ ). Магний входит в состав доломита  $\text{CaCO}_3 \cdot \text{MgCO}_3$ . Ион аммония содержится в

аммонийной селитре, сульфате и хлориде аммония, в аммофосе  $\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4$  и диаммофосе  $(\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4$ .

Ионы калия, магния, аммония необходимы для минерального питания растений. Большое содержание солей натрия указывает на засоленность почв.

Анализ водных вытяжек из почвы на наличие этих катионов используют для определения пригодности почв для возделывания различных культур.

Оценка качества природных вод включает пробы на присутствие ионов аммония. Наличие в воде аммиака и солей аммония служит признаком загрязненности, так как эти соединения образуются при гниении белков.

Продукты детского и диетического питания также подвергаются обязательному исследованию на содержание натрия, калия и магния.

### **Вторая аналитическая группа катионов: $\text{Ca}^{2+}$ , $\text{Ba}^{2+}$ , $\text{Sr}^{2+}$**

Катионы 2 группы, в отличие от катионов 1 группы, образуют малорастворимые в воде карбонаты. Поэтому их осаждают действием карбоната аммония, который является групповым реактивом.

Осадки карбонатов кальция, бария и стронция могут быть получены и при действии на раствор карбонатами натрия и калия. Но при систематическом анализе пользоваться этими реактивами невозможно, так как вместе с ними в исследуемый раствор вводятся ионы  $\text{Na}^+$  и  $\text{K}^+$ . Использование карбоната аммония оправдано тем, что ион  $\text{NH}_4^+$  можно предварительно открыть дробным методом.

Из солей кальция, бария и стронция также не растворимы сульфаты, фосфаты и оксалаты. Однако осаждение серной кислотой проводится редко, так как сульфаты не растворимы в сильных кислотах и щелочах и с большим трудом снова переводятся в раствор. Осаждение фосфорной и щавелевой кислотой не проводят по той причине, что присутствие в растворе фосфат- и оксалат-ионов усложняет анализ.

Сульфиды этих элементов, в отличие от катионов 3, 4 и 5 групп, хорошо растворимы в воде.

В водных растворах катионы 2 группы бесцветны.

Соли кальция используют для улучшения почв: в сильно кислые почвы для нейтрализации вводят известняк  $\text{CaCO}_3$ ; а в солонцеватые - гипс  $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ . Кальций входит в состав минеральных удобрений: фосфоритной муки  $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$ , суперфосфата  $\text{Ca}(\text{H}_2\text{PO}_4)_2 + \text{CaSO}_4$ , кальциевой селитры  $\text{Ca}(\text{HCO}_3)_2$  и т.д.

Растворимый гидрокарбонат кальция  $\text{Ca}(\text{HCO}_3)_2$  находится в природных водах, сообщая им временную жесткость. Арсенит и арсенат кальция используют как сельскохозяйственные яды.

Ионы бария ядовиты. Карбонат и хлорид бария используют в сельском хозяйстве как яды. Поэтому обнаружение ионов бария проводят при распознавании ядохимикатов.

Радиоактивный изотоп стронция  $^{90}\text{Sr}$ , образующийся при ядерных реакциях, представляет большую опасность для здоровья и жизни.

### Реакции катионов второй группы

Реактивы	Катионы		
	$\text{Ca}^{2+}$	$\text{Ba}^{2+}$	$\text{Sr}^{2+}$
$(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$ , $\text{Na}_2\text{CO}_3$ , $\text{K}_2\text{CO}_3$	$\text{CaCO}_3 \downarrow$ белый	$\text{BaCO}_3 \downarrow$ белый	$\text{SrCO}_3 \downarrow$ белый
$\text{Na}_2\text{HPO}_4$	$\text{CaHPO}_4 \downarrow$ белый	$\text{BaHPO}_4 \downarrow$ белый	$\text{SrHPO}_4 \downarrow$ белый
$(\text{NH}_4)_2\text{C}_2\text{O}_4$	$\text{CaC}_2\text{O}_4 \downarrow$ белый	$\text{BaC}_2\text{O}_4 \downarrow$ белый	$\text{SrC}_2\text{O}_4 \downarrow$ белый
$\text{H}_2\text{SO}_4$ и растворимые сульфаты	$\text{CaSO}_4 \downarrow$ белый	$\text{BaSO}_4 \downarrow$ белый	$\text{SrSO}_4 \downarrow$ белый
$\text{K}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6] + \text{NH}_4\text{Cl}$	$\text{Ca}(\text{NH}_4)_2[\text{Fe}(\text{CN})_6] \downarrow$ белый	$\text{Ba}(\text{NH}_4)_2 \cdot \text{Fe}(\text{CN})_6 \downarrow$ , белый	—
$\text{CaSO}_4$	□□□□□□□□	$\text{BaSO}_4 \downarrow$ выпадает сразу	$\text{SrSO}_4 \downarrow$ выпадает не сразу
$\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$	□□□□□□□□	$\text{BaCrO}_4 \downarrow$ желтый	—
Окрашивание пламени	Кирпично-красное	Желто-зеленое	Карминово-красное

### Катионы третьей аналитической группы: $\text{Al}^{3+}$ , $\text{Fe}^{2+}$ , $\text{Fe}^{3+}$ , $\text{Mn}^{2+}$ , $\text{Zn}^{2+}$ , $\text{Cr}^{2+}$

К третьей аналитической группе относят катионы алюминия, железа(II), железа(III), марганца (II), цинка, хрома(III). Они характеризуются большим разнообразием свойств.

Алюминий и цинк проявляют постоянную валентность. Гидроксиды этих элементов и хрома обладают амфотерными свойствами; это свойство используется для отделения алюминия, хрома и цинка от других катионов третьей аналитической группы. Алюминий образует ионы  $\text{Al}^{3+}$  и  $\text{AlO}_2^-$ , цинк - ионы  $\text{Zn}^{2+}$  и  $\text{ZnO}_2^{2-}$ , хром ионы  $\text{Cr}^{3+}$  и  $\text{CrO}_2^-$ .

Железо, марганец и хром проявляют переменную валентность. Железо образует ионы  $\text{Fe}^{2+}$ ,  $\text{Fe}^{3+}$ ,  $\text{FeO}_4^{2-}$ , марганец - ионы  $\text{Mn}^{2+}$ ,  $\text{Mn}^{3+}$ ,  $\text{Mn}^{4+}$ ,  $\text{MnO}_4^{2-}$  и  $\text{MnO}_4^-$ , хром ионы  $\text{Cr}^{3+}$ ,  $\text{CrO}_4^{2-}$ ,  $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$ .

Изменение валентности этих элементов осуществляется сравнительно легко, поэтому для них характерны окислительно-восстановительные реакции.

Гидроксиды железа и марганца обладают слабоосновными свойствами, растворяются в кислотах, но не растворяются в щелочах. Гидроксиды всех катионов третьей группы не растворимы в воде, но могут переходить в коллоидное состояние.

Соли большинства элементов этой группы образуют окрашенные растворы.

### Окраска растворов солей элементов третьей аналитической группы

Ион	$Al^{3+}, Zn^{2+}$	$Cr^{3+}$	$CrO_4^{2-}$	$Cr_2O_7^{2-}$	$Fe^{3+}$	$Fe^{2+}$	$Mn^{2+}$	$MnO_4^-$	$MnO_4^{2-}$
Окраска раствора	Бесцветная	Зеленая или фиолетовая	Желтая	Оранжевая	Красно-бурая	Бледно-зеленая	Бледнорозовая	Малиново-фиолетовая	Зеленая

Катионы третьей аналитической группы образуют сульфиды, нерастворимые в воде, но растворимые в кислотах. В отличие от них сульфиды первой и второй группы растворимы в воде, а сульфиды четвертой и пятой группы катионов нерастворимы в кислотах. Поэтому в качестве группового реактива используют сульфид аммония. Другие растворимые сульфиды, так же осаждающие катионы третьей группы, не могут быть использованы как групповой реактив, так как с ними в раствор будут введены катионы первой и второй групп. Присутствие катиона аммония в ходе систематического анализа определяется до введения сульфида аммония, а в дальнейшем катион аммония легко удаляется из раствора в виде аммиака. Катионы третьей группы в зависимости от воздействия на них гидроксид аммония в присутствии хлорида аммония подразделяют на две подгруппы:

1 подгруппа:

катионы алюминия, хрома(III), железа (III), осаждаемые водным аммиаком в присутствии хлорида аммония.

2 подгруппа: катионы железа(II), марганца(II), цинка не осаждаемые таким образом.

Катионы третьей группы, подобно катионам второй группы и магния, образуют труднорастворимые карбонаты и гидрофосфаты. Кроме того, они обладают способностью образовывать комплексные соединения.

Обнаружение и количественное определение катионов третьей группы связано главным образом с анализом почв, микроудобрений, растительного и животного материала, продовольственного сырья и продуктов питания (особенно детских и диетических), так как эти катионы имеют важнейшее биологическое значение.

Алюминий в больших количествах содержится в кислых подзолистых почвах, снижая урожайность многих культур. Соли алюминия применяют для очистки природных вод.

Железо содержится в тканях всех растений и животных. Оно входит в состав гемоглобина крови животных, участвует в синтезе хлорофилла зеленых растений. При недостатке железа в почве у растений развивается хлороз, т.е. отсутствие зеленой окраски из-за пониженного содержания хлорофилла. Избыток железа в почве так же вреден для растений. Многие соли железа (лактат, сульфат, глицерофосфат) применяют в ветеринарии как антианемические средства.

Марганец, цинк, хром - микроэлементы, необходимые для нормального течения обменных процессов у растений и животных. Недостаток марганца в почве способствует развитию у них различных заболеваний; в крови - приводит к возникновению „марганцевого рахита». Нехватка цинка ведет к нарушению синтеза хлорофилла, витаминов, ауксинов у растений, витаминов и ферментов у животных и человека.

Избыток цинка в почвах, продуктах питания, сырье является токсичным для человека, животных и растений. Согласно гигиеническим нормативам качества и безопасности продовольственных продуктов и сырья предельно допускаемое содержание цинка: в мясе- 70,0 мг/кг., в молоке - 5,0 мг/кг., в яйце-50,0 мг/кг.

### Реакции катионов третьей группы

Реактивы	Катионы					
	$Al^{3+}$	$Cr^{3+}$	$Fe^{3+}$	$Fe^{2+}$	$Mn^{2+}$	$Zn^{2+}$
$(NH_4)_2S$ в щелочной среде	$Al(OH)_3$	$Cr(OH)_3 \downarrow$	$\downarrow Fe_2S_3$	$\downarrow FeS$	$\downarrow MnS$	$\downarrow ZnS$
$NaOH, KOH, NH_4OH$	$Al(OH)_3$	$Cr(OH)_3 \downarrow$	$\downarrow Fe(OH)_3$	$\downarrow Fe(OH)_2$	$\downarrow Mn(OH)_2$	$\downarrow Zn(OH)_2$
$NaOH, KOH$	P-p $AlO_2^-$	P-p $CrO_2^-$	$\downarrow Fe(OH)_3$	$\downarrow Fe(OH)_2$	$\downarrow Mn(OH)_2$	p-p $ZnO_2^{2-}$
$NH_4Cl$ в щел. среде	$\downarrow Al(OH)_3$	$\downarrow Cr(OH)_3$	$\downarrow Fe(OH)_3$	□□□□□	□□□□□	□□□□□
$Na_2HPO_4$	$\downarrow AlPO_4$	$\downarrow CrPO_4$	$\downarrow FePO_4$	$\downarrow Fe_3(PO_4)$	$\downarrow Mn_3(PO_4)$	$\downarrow Zn_3(PO_4)$
$K_4[Fe(CN)_6]$	□□□□	□□□□□	$\downarrow Fe_4[Fe(CN)_6]_3$	$\downarrow Fe_2[Fe(CN)_6]$	$\downarrow Mn_2[Fe(CN)_6]$	$\downarrow K_2Zn_3[Fe(CN)_6]_2$
$K_3[Fe(CN)_6]$	□□□□□	□□□□□	□□□□	$\downarrow Fe_3[Fe(CN)_6]$	$\downarrow Mn_3[Fe(CN)_6]_2$	$Zn_3[Fe(CN)_6]_2$
KCNS	□□□□□	□□□□□	□□□□	$Fe(CNS)_3$	□□□□	□□□□
Алюминон	Красный	Красный	Красный	□□□□□	□□□□□	□□□□□
$(NH_4)_2S_2O_8$	□□□□□	$Cr_2O_7^{2-}$ p-p	□□□□□	□□□□□	$MnO_4^-$ p-p	□□□□□
Дитизон	□□□□	□□□□□	□□□□□	□□□□	□□□□	Красный
$Co(NO_3)_2$	□□□□□	□□□□□	□□□□	□□□□	□□□□□	$CoZnO_2$
$H_2O_2$ в щелочной среде	□□□□	$Cr_2O_4$ p-p	□□□□□	$Fe(OH)_3$	□□□□□	□□□□□

**Катионы четвертой аналитической группы:  $Ag^+$ ,  $Pb^{2+}$ ,  $Hg_2^{2+}$**

Четвертая аналитическая группа объединяет катионы серебра, свинца, и ртути(I). Общим свойством этих катионов является способность осаждаться под действием разбавленной соляной кислоты и ее солей в виде хлоридов-осадков белого цвета. Поэтому соляная кислота является групповым реактивом для катионов этой группы.

Кроме того, катионы четвертой аналитической группы образуют нерастворимые сульфиды черного цвета, которые в отличие от катионов 5 группы, не растворяются в сульфидах натрия, калия, аммония. Мало растворимы в воде также фосфаты и карбонаты катионов четвертой группы. Растворимые соли подвергаются гидролизу и их растворы имеют кислую реакцию. В окислительно-восстановительных реакция катионы четвертой группы выступают в роли окислителей и восстанавливаются до свободных металлов. В водных растворах катионы серебра, свинца и ртути (I) бесцветны.

Соединения ртути (I) содержат группировку -Hg-Hg-, в которой одна из двух связей каждого атома ртути используется на соединения с другим. Соли ртути(I) имеют строение Cl-Hg - Hg-Cl или O<sub>3</sub>N-Hg - Hg-NO<sub>3</sub>. В этих соединениях на два атома ртути приходится два положительных заряда. Ртуть в этих соединениях является электрохимически одновалентной. При диссоциации этих соединений образуется сложный ион Hg<sub>2</sub><sup>2+</sup>.

Соединения катионов четвертой группы имеют важное биологическое значение. Ионы серебра обладают бактерицидным действием. Нитрат серебра применяют в медицине и ветеринарии при эрозиях, язвах, экземах, а также в офтальмологии и стоматологии. Металлическая ртуть и большинство ее соединений очень ядовиты. Наиболее токсичны для животных и человека: хлорид (сулема) и йодид ртути (II) и органические ртутные препараты, применяемые для протравливания семян: гранозан, этилмеркурхлорид, этилмеркурфосфат. Эти соединения нарушают углеводный и кальциевый обмен, функции почек, печени, эндокринных желез, центральной нервной системы вследствие блокады сульфгидрильных групп ферментов. Хлорид ртути (I) или каломель (Hg<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>) не ядовита и используется в медицине и ветеринарии как слабительное, антисептическое и мочегонное средство.

Соединения свинца также ядовиты. К наиболее токсичным относятся нитрат, ацетат и гидроксохлорид свинца, а так же тетраэтилсвинец. Загрязнение воздуха, почвы и воды соединениями свинца происходит в результате выброса их промышленными предприятиями, выхлопными газами автотранспорта. В соответствии с санитарными нормами содержание свинца в 1 л воды не должно превышать 0.1 мг. В основных сельскохозяйственных продуктах допускается следующее содержание свинца и ртути:

**Гигиенические нормативы содержания свинца и ртути в основных продовольственных продуктах, (в мг/кг)**

	Мясо	Молоко	Яйца
Свинец	0,5	0,1	0.3



Ртуть	0,03	0,005	0,02
-------	------	-------	------

Ацетат свинца и оксид свинца используются в медицине, ветеринарии как вяжущие и противовоспалительные средства в форме примочек, компрессов, мазей и пластырей.

### Реакции катионов четвертой группы

Реактивы	Катионы		
	$\text{Ag}^+$	$\text{Pb}^{2+}$	$\text{Hg}_{22+}$
HCl и хлориды	$\text{AgCl}\downarrow$ - белый, растворимый в $\text{NH}_4\text{OH}$	$\text{PbCl}_2\downarrow$ - белый, растворимый в горячей воде	$\text{Hg}_2\text{Cl}_2\downarrow$ - белый, чернеющий в $\text{NH}_4\text{OH}$
KOH, NaOH	$\text{Ag}_2\text{O}\downarrow$ - бурый	$\text{Pb}(\text{OH})_2\downarrow$ - белый, растворимый в кислотах и избытке щелочей.	$\text{Hg}_2\text{O}\downarrow$ - черный
$\text{NH}_4\text{OH}$ (избыток)	$[\text{Ag}(\text{NH}_3)_2]^+$ раствор	$\text{Pb}(\text{OH})\downarrow$ - белый	$(\text{NH}_2\text{Hg})\text{NO}_3\downarrow$ - белый + $\downarrow\text{Hg}$
$\text{K}_2\text{CrO}_4$	$\text{Ag}_2\text{CrO}_4\downarrow$ кирпично-красный	$\text{PbCrO}_4\downarrow$ - желтый	$\text{Hg}_2\text{CrO}_4\downarrow$ - красный
$\text{H}_2\text{SO}_4$	————	$\text{PbSO}_4\downarrow$ - белый	————
$\text{Na}_2\text{HPO}_4$	$\text{Ag}_3\text{PO}_4\downarrow$ - желтый	————	————
HI, (KI)	$\text{AgI}\downarrow$ - желтый	$\text{PbI}_2\downarrow$ - желтый, растворимый в горячей воде, NaOH, избытке KI	$\text{Hg}_2\text{I}_2\downarrow$ - грязно-зеленый, растворимый в избытке KI
Cu металлич.	————	————	$\text{Hg}\downarrow$

### Пятая аналитическая группа катионов: $\text{Cu}^{2+}$ , $\text{Co}^{2+}$ , $\text{Ni}^{2+}$ , $\text{Cd}^{2+}$ , $\text{Bi}^{3+}$

Катионы пятой группы образуют нерастворимые в воде сульфиды, гидроксиды и основные соли. Гидроксид аммония, который используется как групповой реактив, образует с катионами пятой группы, ярко окрашенные основные соли, которые, кроме солей висмута, растворимы в избытке аммиака. Образующиеся при этом комплексные соли - аммиакаты, также имеют характерную окраску.

Катионы меди, кадмия и висмута, кроме того, образуют комплексные соединения с цианидами и йодидами. В реакциях окисления-восстановления катионы пятой группы ведут себя как окислители и восстанавливаются до свободных металлов.

В водных растворах почти все катионы пятой группы окрашены.

### Окраска растворов солей катионов пятой аналитической группы

Ион	$\text{Cu}^{2+}$	$\text{Co}^{2+}$	$\text{Ni}^{2+}$	$\text{Cd}^{2+}$	$\text{Bi}^{3+}$
Окраска раствора	голубая	розовая	зеленая	бесцветная	бесцветная

Объектом качественного анализа на присутствие катионов меди, кобальта, никеля, кадмия и висмута являются удобрения, почвы, растения, биологические жидкости, сельскохозяйственное сырье, продовольственные продукты. Медь входит в состав удобрений и сельскохозяйственных ядов, например: медного купороса, парижской зелени  $\text{Cu}(\text{CH}_3\text{COO})_2 \cdot 3\text{Cu}(\text{AsO}_2)_2$ , бордосской жидкости. Медь необходима для нормальной жизнедеятельности растений и животных, так как входит в состав ферментов, влияет на белковый и углеводный обмен. Сульфат и карбонат меди используют в ветеринарии как антгельминтики. Медь отнесена к токсичным элементам. Предельно допустимое содержание меди в некоторых продуктах питания приведено в таблице N29. Кобальт входит в состав витамина  $\text{B}_{12}$ . Пониженное содержание этого микроэлемента в почвах, растениях, кормах и пищевых продуктах отрицательно сказывается на росте сельскохозяйственных культур, продуктивности животных и развитии человека. Избыточное содержание кобальта, как и меди, и кадмия считается токсичным.

### Гигиенические нормативы содержания меди и кадмия в основных продовольственных продуктах, (в мг/кг)

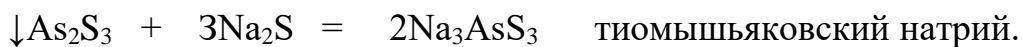
	Мясо	Молоко	Яйца
Медь	5.0	1.0	3.0
Кадмий	0.05	0.03	0.01

### Шестая аналитическая группа катионов: $\text{Sn}^{2+}$ , $\text{Sn}^{4+}$ , $\text{Sb}^{3+}$ , $\text{Sb}^{5+}$ , $\text{As}^{3+}$ , $\text{As}^{5+}$

Олово, мышьяк и сурьма расположены в 4-5 группах периодической системы и обладают неметаллическими свойствами. В то же время положение этих элементов в 4-5 периодах также отражается на их свойствах и позволяет в некоторых реакциях давать соединения, характерные для металлов. В частности, сурьма, мышьяк, и олово образуют амфотерные гидроксиды. В щелочной среде эти гидроксиды диссоциируют с образованием анионов:  $\text{AsO}_3^{3-}$ ,  $\text{AsO}_4^{3-}$ ,  $\text{SbO}_4^{3-}$ ,  $\text{SbO}_3^{3-}$ ,  $\text{SnO}_3^{3-}$ . В кислой среде образуются катионы:  $\text{As}^{3+}$ ,  $\text{As}^{5+}$ ,  $\text{Sn}^{2+}$ ,  $\text{Sn}^{4+}$ ,  $\text{Sb}^{3+}$ ,  $\text{Sb}^{5+}$ . Растворы солей этих катионов, образованных сильными кислотами, имеют кислую реакцию.

Мышьяк /III/, сурьма/III/ и олово /III/ в щелочной среде ведут себя как восстановители. Мышьяк /V/, сурьма /V/ в кислой среде проявляют свойства окислителей.

Характерной реакцией для катионов 6 группы является образование нерастворимых в воде сульфидов при взаимодействии с сероводородом в кислой среде. Сульфиды катионов 6 группы растворяются в сульфидах натрия, калия, аммония, образуя сульфосоли (тиосоли). Например:



Сульфосоли по своему составу подобны кислородосодержащим кислотам тех же элементов с той разницей, что роль кислорода здесь играет элемент, ему аналогичный - сера.

Использование сероводорода в качестве группового реактива сопряжено с многочисленными трудностями.

Бессероводородный метод качественного анализа предусматривает осаждение катионов 6 группы (олова и сурьмы) едкими щелочами. При этом образуются соединения нерастворимые в воде, обладающие способностью растворяться в избытке щелочей.

В водных растворах сурьма образует ионы  $\text{Sb}^{3+}$ ,  $\text{Sb}^{5+}$ , олово  $\text{Sn}^{2+}$ ,  $\text{Sn}^{4+}$ , мышьяк  $\text{As}^{3+}$ , ( в кислой среде); арсенит ион  $\text{AsO}_3^{3-}$  и арсенат-ион  $\text{AsO}_4^{3-}$  (в щелочной среде). Все эти ионы бесцветны. Соединения мышьяка сильно ядовиты. Мышьяк входит в состав сельскохозяйственных ядов: парижской зелени  $\text{Cu}(\text{CH}_3\text{COO})_2 \cdot 3\text{Cu}(\text{AsO}_2)_2$ , арсенита натрия, арсенита и арсената кальция. У животных и человека при попадании больших доз мышьяка внутрь наблюдаются острые отравления, сопровождающиеся сильной болезненностью органов брюшной полости, коликами, рвотой, поносом, слюнотечением, ослаблением сердечной деятельности, резким падением кровяного давления, параличом.

В ветеринарии соединения мышьяка применяют в качестве противопаразитарных средств и веществ, улучшающих обмен (осарсол, новарсенол, натрия арсенат).

Продовольственные продукты и сельскохозяйственное сырье подлежат обязательному анализу на присутствие мышьяка. Предельно допустимое содержание мышьяка составляет: в мясе- 0.1 мг/кг, в молоке- 0.05 мг/кг, в яйце - 0.1 мг/кг.

Биологическая роль сурьмы и олова выяснена недостаточно. В ветеринарии используют сульфиты сурьмы /III/ и /V/ в качестве отхаркивающих средств, арсенат олова как антгельминтик.

## Лекция № 6. Анализ анионов

Анионы, по наиболее распространенной классификации, делятся на три группы. Такое деление основано на различиях в растворимости бариевых и серебряных солей. Классификация анионов представлена в таблице.

### Классификация анионов на аналитические группы

№	Анионы	Групповая характеристика	Групповой реактив	Получаемые соединения
1	$\text{SO}_4^{2-}$ , $\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$ , $\text{S}_2\text{O}_8^{2-}$ , $\text{CO}_3^{2-}$ , $\text{PO}_4^{3-}$	Бариевые соли мало растворимы в воде, но, кроме сульфата бария, растворимы в разбавленных кислотах.	$\text{BaCl}_2$ 0,5 н/раствор в нейтральной или слабощелочной среде.	$\text{BaSO}_4\downarrow$ , $\text{BaSO}_3\downarrow$ , $\text{BaS}_2\text{O}_3\downarrow$ , $\text{BaCO}_3\downarrow$ , $\text{BaSiO}_3\downarrow$ , $\text{BaHPO}_4\downarrow$ осадки белого цвета
2	$\text{Cl}^-$ , $\text{Br}^-$ , $\text{I}^-$ , $\text{S}^{2-}$	Серебряные соли не растворимы в воде и в разбавленной азотной кислоте.	$\text{AgNO}_3$ 0,1% раствор в присутствии $\text{HNO}_3$	$\text{AgCl}\downarrow$ - белый, $\text{AgI}\downarrow$ - бледножелтый, $\text{AgBr}\downarrow$ - желтый, $\text{Ag}_2\text{S}\downarrow$ - черный
3	$\text{NO}_3^-$ , $\text{NO}_2^-$	Соли хорошо растворимы в воде.	—	—

### Первая аналитическая группа анионов:

$\text{SO}_4^{2-}$ ,  $\text{SO}_3^{2-}$ ,  $\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$ ,  $\text{CO}_3^{2-}$ ,  $\text{SiO}_3^{2-}$ ,  $\text{PO}_4^{3-}$

Все анионы первой группы образуют соли бария, нерастворимые в воде, но растворимые в разбавленных кислотах (за исключением сульфата бария). Поэтому групповым реактивом первой группы является хлорид бария в нейтральном или слабо щелочном растворе. Серебряные соли, образуемые анионами 1 группы, в отличие от 2 группы растворимы в разбавленных кислотах, а сульфат серебра даже в воде. Большинство солей серной кислоты хорошо растворяется в воде. К нерастворимым относятся только сульфаты бария, стронция, кальция, свинца. Сульфит-ион в растворе неустойчив и постепенно окисляется до сульфат-иона. К растворимым тиосульфатам относятся соли щелочных металлов, стронция, цинка, кадмия. Из средних солей угольной кислоты растворимы только карбонаты натрия, кадмия и аммония. Соли фосфорной кислоты в основном в воде нерастворимы. Исключение составляют фосфаты щелочных металлов и аммония и дигидрофосфаты щелочноземельных металлов. Все фосфаты растворяются в минеральных кислотах, а многие (кроме фосфатов железа и аммония) также в уксусной кислоте. Из силикатов растворимы в воде лишь соли щелочных металлов метакремниевой кислоты, которые называются "растворимыми стеклами". Водные растворы этих солей вследствие гидролиза имеют сильно щелочную реакцию. Часть нерастворимых силикатов разлагается минеральными кислотами с образованием свободных кремниевых кислот. Все анионы первой группы в растворах бесцветны. Объектами качественного анализа на присутствие анионов 1 группы являются почвы, природные воды, растения, биологические жидкости.

### Реакции анионов первой группы

Реактивы	Анионы					
	SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup>	SO <sub>3</sub> <sup>2-</sup>	S <sub>2</sub> O <sub>3</sub> <sup>2-</sup>	CO <sub>3</sub> <sup>2-</sup>	PO <sub>4</sub> <sup>3-</sup>	SiO <sub>3</sub> <sup>2-</sup>
BrCl <sub>2</sub> в нейтральной среде	↓BaSO <sub>4</sub> белый	↓BaSO <sub>3</sub> белый	↓BaS <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	↓BaCO <sub>2</sub> белый	↓BaHPO <sub>4</sub> белый	↓BaSiO <sub>3</sub> белый
Отношение бариевых солей к HCl	Не растворяется	Раствор. ↑SO <sub>2</sub>	Растворяется SO <sub>2</sub> +S↓	Раствор. ↑CO <sub>2</sub>	Растворяется	Разлагается H <sub>2</sub> SiO <sub>3</sub> (гель)
AgNO <sub>3</sub>	↓Ag <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> белый	↓Ag <sub>2</sub> SO <sub>3</sub> белый	↓Ag <sub>2</sub> S <sub>2</sub> O <sub>3</sub> белый	↓Ag <sub>2</sub> CO <sub>3</sub> белый	↓Ag <sub>3</sub> PO <sub>4</sub> желтый	↓Ag <sub>2</sub> SiO <sub>3</sub> желтый
Кислоты	—	↑SO <sub>2</sub>	↑SO <sub>2</sub> +S↑	—	—	H <sub>2</sub> SiO <sub>3</sub> белый
Магнезиальные смеси	—	—	—	—	↓MgNH <sub>4</sub> PO <sub>4</sub>	↓MgSiO <sub>3</sub> белый
Молибденовая жидкость	—	—	—	—	↓(NH <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> PO <sub>4</sub> •12MoO <sub>3</sub> •6H <sub>2</sub> O	↓(NH <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> SiO <sub>3</sub> •12MoO <sub>3</sub> •6H <sub>2</sub> O
Окислители	—	Обесцвеч	Обесцвеч	—	—	—
Соли аммония	—	—	—	—	—	H <sub>2</sub> SiO <sub>3</sub> (гель)

SrCl <sub>2</sub>	—	↓SrSO <sub>3</sub>	—	—	—	—
Фуксин	—	Обесцв.	—	—	—	—

### Анионы второй аналитической группы: Cl<sup>-</sup>, Br<sup>-</sup>, I<sup>-</sup>, S<sup>2-</sup>

Большинство солей, образуемых анионами второй группы, растворимы в воде.

Исключение составляют соли серебра, ртути и свинца. Групповой реактив на вторую группу анионов - нитрат серебра в присутствии азотной кислоты, который образует с анионами второй группы серебряные соли, не растворимые в воде и, в отличие от анионов первой группы, не растворимые в разбавленной азотной кислоте.

Хлорид бария, групповой реактив анионов первой группы, анионы второй группы не осаждает. Все анионы второй группы бесцветны.

Хлорид - ионы всегда присутствуют в почвах и в природных водах. Количество хлорид-ионов в питьевой воде не должно превышать 40мг на 1 литр. Многие хлориды используются в качестве удобрений: хлорид аммония и калия, сильвинит (KCl•NaCl) каинит (KCl•MgSO<sub>4</sub>•3H<sub>2</sub>O). Хлорид натрия (поваренная соль) обязательный компонент рациона человека и животных, является активатором многих пищеварительных ферментов. Соляная кислота, содержащаяся в желудочном соке млекопитающих, участвует в процессе переваривания белков, активируя фермент пепсин. Хлориды бария и ртути (II) применяют как сельскохозяйственные яды. Иодид-ионы содержатся в питьевой воде и продуктах питания и играют огромную роль в процессах жизнедеятельности. Большое количество йода накапливается в щитовидной железе, секретирующей йодсодержащие гормоны. Бромиды используются в медицине как средства, успокаивающие центральную нервную систему. Сероводород образуется при разложении белковых соединений. Он очень ядовит, его вдыхание может вызвать потерю сознания и паралич дыхательного центра. Поэтому все работы с сероводородом проводятся под тягой.

### Реакции анионов второй группы

Реактивы	Анионы			
	Cl <sup>-</sup>	Br <sup>-</sup>	I <sup>-</sup>	S <sup>2-</sup>
AgNO <sub>3</sub> в присутствии HNO <sub>3</sub>	AgCl↓ -белый	AgBr↓ -светло-желтый	AgI↓ -желтый	Ag <sub>2</sub> S↓ черный
Отношение соли серебра к HNO <sub>3</sub>	Растворяется с образованием [Ag(NH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> ]Cl	Растворяется с образованием	Не растворяется	Не растворяется
Сильные окислители (K <sub>2</sub> Cr <sub>2</sub> O <sub>7</sub> , KMnO <sub>4</sub> , MnO <sub>2</sub> )	Cl <sub>2</sub> ↑	Br <sub>2</sub> ↑	I <sub>2</sub> ↓	S↓

Хлорная вода ( в присутствии бензола)	_____	Br <sub>2</sub> - бурая окраска	I <sub>2</sub> - фиолетовая окраска	_____
NaNO <sub>2</sub> или KNO <sub>2</sub>	_____	_____	I <sub>2</sub> ↓	_____
Pb(CH <sub>3</sub> COO) <sub>2</sub>	_____	_____	PbI <sub>2</sub> ↓ - желтый	_____
K <sub>4</sub> [Fe(CN) <sub>6</sub> ]+HNO <sub>3</sub> +AgNO <sub>3</sub>	Ag <sub>3</sub> [Fe(CN) <sub>3</sub> ]↓ бурый	_____	_____	_____
CdCO <sub>3</sub>	_____	_____	_____	CdS↓ - желтый
Фуксинсернистая кислота	_____	Сине-фиолет.	_____	_____
Na <sub>2</sub> [Fe(CN) <sub>5</sub> NO]	_____	_____	_____	Na <sub>4</sub> [Fe(CN) <sub>5</sub> NO]
H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> или HCl	_____	_____	_____	H <sub>2</sub> S↑

### Анионы третьей аналитической группы: NO<sub>3</sub><sup>-</sup>, NO<sub>2</sub><sup>-</sup>

Соли анионов третьей аналитической группы, включая бариевые и серебряные, хорошо растворимы в воде. Поэтому группового реактива на анионы этой группы нет. Для открытия нитрат- и нитрит-ионов применяют не реакции осаждения, а окислительно-восстановительные реакции, в которых эти анионы выступают как активные окислители. Нитраты образуются в большом количестве в природе в результате нитрификации, т.е. процесса биологического превращения аммиака в окисленные неорганические соединения. Этот процесс происходит в почве и воде и осуществляется бактериями - нитрификаторами. Промежуточным продуктом химических реакций окисления аммиака являются нитриты, а конечным - нитраты. В результате этого нитраты всегда содержатся в природных водах. Предельно допустимое содержание нитратов в питьевой воде составляет 20 мг/л. Содержание нитритов в питьевой воде вообще не допустимо. Однако в результате применения больших количеств аммонийных удобрений происходит накопление и нитратов и нитритов в почвах, водах и продукции растениеводства. Кроме того, нитраты широко используются в консервной и мясоперерабатывающей промышленности в качестве добавок, сохраняющих цвет продукции. Токсическое действие нитратов и нитритов обусловлено блокадой железа в железосодержащих дыхательных ферментах, что приводит к острой гипоксии тканей и может закончиться летально. Поэтому овощи, фрукты, колбасы, копчености, консервы мясные и плодоовощные подлежат обязательному анализу на содержание нитратов и нитритов.

### Реакции анионов 3 группы

Реактивы	Анионы
----------	--------

	NO <sub>3</sub> <sup>2-</sup>	NO <sub>2</sub> <sup>-</sup>
FeSO <sub>4</sub> в кислой среде	[Fe(NO)SO <sub>4</sub> ] бурое кольцо	[Fe(NO)SO <sub>4</sub> ] бурое кольцо
Дифениламин	Синее окраш. р-ра	Синее окраш. р-ра
Антипирин	Нитроантипирин: ярко-красный раствор.	Нитрозоантипирин: яркозеленый раствор
Cu <sup>+</sup> H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	NO <sub>2</sub> бурый	————
H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> , HCl разбавленные	————	NO <sub>2</sub> ↑бурый
KJ + H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	————	J <sub>2</sub>
KMnO <sub>4</sub> + H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	————	Обесцвечивание
р.Грисса	————	Красное окрашивание

## Лекция №7. Количественный анализ. Титриметрический метод

Название „титриметрические» связано со словом титр, обозначающим концентрацию раствора (масса вещества в 1 см<sup>3</sup> раствора). Ранее более распространенным было название объемные методы анализа. Сейчас под объемным анализом понимают совокупность методов анализа, основанных на измерении объема жидкой, газовой или твердой фаз.



## 1. Определение и классификация методов объёмного анализа

**Титриметрический (объёмный) метод** анализа основан на регистрации объёма реагента, расходуемого на реакцию с определяемым веществом.

Титриметрические методы анализа подразделяют по типу реакции, лежащей в основе метода на четыре большие группы.

### 1. Протолитометрия

Методы кислотно-основного титрования основаны на протолитической реакции в водном растворе:

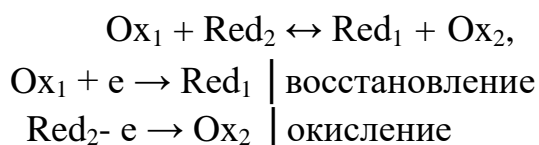
$$\text{H}_3\text{O}^+ + \text{OH}^- \leftrightarrow 2\text{H}_2\text{O}$$
 В соответствии с природой титранта (реагента) методы протолитометрии делят на:

- ацидометрию (титрант кислота); □
- алкалиметрию (титрант щелочь).

Например, определение титра раствора соляной кислоты, раствора гидроксида калия, титруемой кислотности молока, определение кислотности хлеба и т.д.

### 2. Редоксометрия

Методы окислительно-восстановительного титрования основаны на реакциях, протекающих с изменением степеней окисления реагирующих веществ. Вещество может существовать в двух формах - окисленной (Ох) и восстановленной (Red), которые образуют *сопряжённую редокс — пару*. В растворе протекает окислительно-восстановительная реакция:



Методы редоксометрии классифицируют в зависимости от названия титранта:

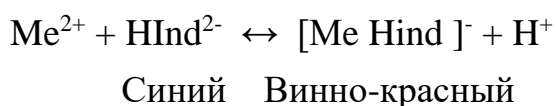
- Перманганатометрия (титрант  $\text{KMnO}_4$ );
- Иодометрия (титрант  $\text{I}_2$ ,  $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ );
- Дихроматометрия (титрант  $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ ); □ Броматометрия (титрант  $\text{KBrO}_3$ );
- Аскорбинометрия (титрант вит.С).

Например, определение содержания железа (II и III) в питьевой воде, остаточного хлора в воде, витамина С в фруктовых соках и т.д.

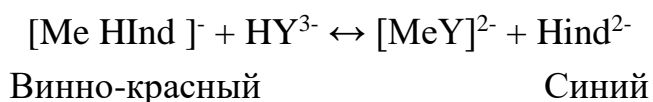
### 3. Комплексонометрия

Метод анализа основан на взаимодействии ионов металлов с моно- или полидентантными лигандами с образованием комплексных соединений.

К пробе добавляют индикатор. Раствор приобретает винно-красную окраску вследствие образования комплекса металла с индикатором:



Окрашенный раствор титруют раствором комплексона III ( $\text{HY}^{3-}$ ). Комплекс металла с индикатором разрушается вследствие образования комплексоната металла. Окраска раствора становится синей благодаря выделению индикатора в свободном виде, например:



Например, определение жесткости воды, содержания кальция и магния в различных средах.

#### **4. Осадительный анализ (седиметрия)**

Метод анализа основан на реакциях осаждения определяемого компонента пробы. Согласно вида титранта различают следующие методы:

- Аргентометрия (титрант  $\text{AgNO}_3$ );
- Роданометрия (титрант  $\text{NH}_4\text{SCN}$  - роданид аммония); □ Меркурометрия (титрант  $\text{Hg}_2\text{Cl}_2$ );
- Сульфатометрия (титрант  $\text{H}_2\text{SO}_4$ ).

Например, определение хлоридов в колбасных изделиях.

## **2. Основные положения титриметрии**

**Принцип** титриметрического анализа:

титриметрические методы анализа основаны на регистрации массы реагента, расходуемого на реакцию с определяемым веществом.

В основе проведения объёмного анализа лежит *закон эквивалентов*:

химические элементы и их соединения вступают в химические реакции друг с другом в строго

определенных массовых количествах, соответствующих их химическим эквивалентам:

$$\frac{m_1}{\Xi_2} = \frac{m_2}{\Xi_1}$$

Реагент (титрант) добавляют к анализируемому раствору либо в твердом виде (порошок, таблетки, бумага, пропитанная реагентом), либо чаще всего в виде раствора с точно известной концентрацией реагента. Можно измерять массу израсходованного титранта, взвешивая сосуд с исследуемым раствором и добавляемым реагентом (гравиметрическое титрование), или объем титранта, пошедший на титрование. В последнем случае массу титранта выражают через его объем по формулам:

$$m = TV \quad \text{и} \quad T = C_n \Xi / 1000,$$

где  $T$  — титр раствора титранта, г/см<sup>3</sup>;

$V$  — объем раствора титранта, см<sup>3</sup>;  $C_n$  — нормальная концентрация раствора титранта, моль/дм<sup>3</sup>;  $\Xi$  — эквивалент титранта, г/моль.

Титрант добавляют к точно отмеренному объему анализируемого раствора небольшими порциями. После добавления каждой новой порции титранта в системе, описываемой уравнением химической реакции, устанавливается равновесие, например:  $nA + mB \leftrightarrow A_nB_m$ ,

где  $A$  — анализируемое вещество;  $B$  — титрант;  $n, m$  — стехиометрические коэффициенты.

По мере протекания реакции равновесные концентрации определяемого вещества и титранта уменьшаются, а равновесные концентрации продуктов реакции увеличиваются. Когда будет израсходовано количество титранта, эквивалентное количеству титруемого вещества, реакция закончится. Этот момент называется *точкой эквивалентности*, которая описывается соотношением:

$$N_1 V_1 = N_2 V_2$$

В точке эквивалентности произведение нормальности первого раствора на его объем равен произведению нормальности второго раствора на его объем. На практике фиксируют *точку конца реакции*, которая с какой-то степенью приближения соответствует точке эквивалентности. В химических методах анализа ее фиксируют визуально по заметному аналитическому эффекту (изменению окраски раствора, выпадению осадка), вызываемому каким-либо из исходных соединений, продуктов реакции или специально введенных в систему веществ — индикаторов. В физико-

химических методах анализа конечную точку определяют по резкому изменению измеряемого физического параметра — рН, потенциала, электрической проводимости и т. д.

Преимущества титриметрических методов анализа: быстрота определения и простота используемого оборудования, что особенно удобно при проведении серийных анализов. Порог чувствительности этих методов порядка  $10^{-3}$  моль/дм<sup>3</sup>, или 0,10%; правильность ~0,5% (отн.). Эти цифры зависят от чувствительности применяемых индикаторов и концентрации реагирующих растворов.

### 3. Стандартные растворы

Процесс любого измерения заключается в сравнении выбранного параметра объекта с аналогичным параметром эталона. В титриметрических анализах эталонами служат растворы с точно известной концентрацией (титром, нормальностью). Такие растворы называют *стандартными* (титрованными). Их можно приготовить несколькими способами: 1) по точной навеске исходного вещества; 2) по приблизительной навеске с последующим определением концентрации по первичному стандарту; 3) разбавлением заранее приготовленного раствора с известной концентрацией; 4) из фиксанала.

Рассмотрим способы приготовления стандартных растворов.

1) *Приготовление титрованного раствора по точной навеске стандартного вещества.* Рассчитывают массу навески стандартного вещества, необходимую для приготовления раствора заданной концентрации в заданном объеме раствора. Массу навески вещества, взятую на аналитических весах с точностью 0,0002 г, количественно (полностью) переносят в мерную колбу заданной вместимости, растворяют в небольшом объеме воды, доводят до метки дистиллированной водой.

В первом способе в качестве исходных веществ можно применять только химически чистые устойчивые соединения, точно известного состава, отвечающие следующим требованиям:

1. Содержание основного вещества в стандарте должно быть известно с точностью до 0,1% и составлять 99,8—99,9%. Предпочтительно его 100%-ная чистота (маркировка х.ч.а. или х.ч.).
2. Устойчивость на воздухе, растворы стандарта не должны изменять титра при хранении.
3. Большая молекулярная масса, чтобы ошибки взвешивания были сведены к минимуму.
4. Хорошая растворимость, быстрая реакция с раствором вещества, концентрацию которого определяют.
5. Эквивалентная точка должна определяться точно и четко.

Соединения, удовлетворяющие этим требованиям, называют *стандартными исходными веществами* или нормальными для установки титра других рабочих

растворов. Примеры стандартных веществ: щавелевая кислота ( $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ ), тетраборат натрия ( $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$ ), карбонат натрия ( $\text{Na}_2\text{CO}_3$ ), хлорид натрия ( $\text{NaCl}$ ).

*Задача:* Рассчитайте массу навески для приготовления децинормального раствора 250,0 мл щавелевой кислоты ( $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ ).

*Расчёт:* 1. Рассчитаем массу навески по формуле:  $m = C_n \cdot \Xi \cdot V$

2. Найдем эквивалентную массу щавелевой кислоты по формуле:

$$\Xi = M_{\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}} / n\text{H}^+ = 126/2 = 63 \text{ г/моль};$$

3. Вычислим массу кислоты:  $m = 0,1 \cdot 63 \cdot 0,25 = 1,5750 \text{ г}$

2) *Приготовление рабочего раствора по неточной навеске* ( $\text{KOH}$ ,  $\text{NaOH}$ ,  $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ ). При этом нет необходимости отбирать точную навеску вещества, так как при всей тщательности взвешивания из таких веществ нельзя получить раствор с точной концентрацией. Поэтому для приготовления рабочих растворов навеску взвешивают на технических весах и применяют неточную мерную посуду. Для стандартизации рабочего раствора его титруют другим стандартным раствором.

Растворы, титр которых находят не по точной навеске, а устанавливают по тому или иному стандартному веществу, называют *стандартизированными* или растворами *с установленным титром*.

Так, нормальность раствора гидроксида натрия и перманганата натрия устанавливают по стандартному раствору щавелевой кислоты, а нормальность соляной кислоты - по исходному раствору тетрабората натрия.

*Задача:* Определите нормальность раствора  $\text{KMnO}_4$ , если на титрование 10,0 мл его раствора было израсходовано 12,5 мл 0,1 н. раствора щавелевой кислоты.

*Решение:*

Для определения нормальности раствора  $\text{KMnO}_4$  по итогам титрования используем уравнение титрования:

$$N_1 V_1 = N_2 V_2$$

$$N_{\text{KMnO}_4} = 12,5 \cdot 0,1 / 10,0 = 0,1250 \text{ моль/л}$$

3) *Приготовление рабочего раствора разбавлением более концентрированного раствора* ( $\text{HCl}$ ,  $\text{H}_2\text{SO}_4$ ,  $\text{HNO}_3$ ).

**Задача:** Необходимо приготовить 500 мл раствора гидроксида натрия с молярной концентрацией эквивалента 0,1 н. из раствора щелочи с массовой долей 13,28%, плотностью  $\rho = 1,145 \text{ г/см}^3$ .

**Решение:**

1. Рассчитаем массу (г) NaOH в 500 мл раствора при нормальной концентрации 0,1 н. по формуле:

$$m = C_{\text{н.}} \cdot \Xi \cdot V \quad m = 0,1 \cdot 40 \cdot 0,5 = 2,0 \text{ г}$$

2. Вычислим массу раствора NaOH с массовой долей 13,28%, в котором содержится 2,0 г NaOH из пропорции:

$$\begin{array}{llll} 13,28 \text{ г NaOH} & \text{содержится в} & 100 \text{ г раствора} \\ 2,0 \text{ г NaOH} & \gg \gg \gg & X \text{ г раствора} \end{array}$$

$$m = 2 \cdot 100 / 13,28 = 15,1 \text{ г}$$

3. С учётом плотности раствора рассчитаем его объём:

$$\begin{aligned} V &= m / \rho \\ V &= 15,1 / 1,145 = 13,2 \text{ мл.} \end{aligned}$$

**Ответ:**

Мерной пипеткой отбирают 13,2 мл концентрированного раствора щелочи, переносят в мерную колбу на 500 мл и разбавляют дистиллированной водой до требуемого объёма.

**Задача:** Нужно приготовить 0,02 н. раствор серной кислоты 500 мл из 0,1 н. раствора кислоты.

**Решение:**

1-й способ 1. Определим

массу серной кислоты в 0,02 н. растворе 500 мл.  $m = C_{\text{н.}} \cdot \Xi \cdot V$

$$m = 0,02 \cdot 49 \cdot 0,5 = 0,49 \text{ г.}$$

2. Вычислим объём исходного раствора серной кислоты, в котором содержится 0,49 г кислоты.

$$V = m / C_{\text{н.}} \cdot \Xi = 0,49 / 49 \cdot 0,1 = 0,1 \text{ л}$$

**Ответ:**

Для приготовления раствора нужно 100 мл 0,1 н. раствора серной кислоты перенести в мерную колбу на 500 мл и разбавить дистиллированной водой до метки.

2-й способ

Определим объём исходного раствора по формуле:  $c_1 V_1 = c_2 V_2$ ;

$$V = c_1 V_1 / c$$

$$V = 0,02 \cdot 0,5 / 0,1 = 0,1 \text{ л}$$

Установление титров растворов — *стандартизация* — может быть осуществлено гравиметрическим и объемным методами. В последнем методе титр устанавливается быстрее, поэтому он в основном и используется. Точную навеску первичного стандарта (метод отдельных навесок) или раствор первичного стандарта (метод пипетирования) титруют стандартизируемым раствором. Правильность установки титра проверяют вычислением систематической ошибки установки титра.

#### 4) Приготовление титрованного раствора из фиксаналя.

*Фиксанал* - запаянная ампула, в которой находится точно известное количество вещества или раствора (0,1 моль·экв).

Содержимое ампулы количественно переводят в мерную колбу заданного объема, разбивая ампулу о вложенный в воронку боек, вторым бойком разбивают верхнее углубление ампулы, с помощью промывалки через отверстие тщательно промывают ампулу. Для промывки рекомендуется не менее, чем 6-кратный объем воды (по сравнению с вместимостью ампулы). Раствор доводят до метки дистиллированной водой и перемешивают. Из фиксаналя готовят как стандартные, так и рабочие растворы. Это быстрый и достаточно точный способ приготовления титрованных растворов.

Для каждого титриметрического метода разработаны методики стандартизации применяемых титрантов, даются рекомендации по выбору первичных стандартов. Необходимо помнить, что характеристики стандартных растворов должны быть определены с необходимой точностью. Титр, молярность и нормальность определяют до четвертой значащей цифры, не считая нулей после запятой (например,  $T_{\text{NaOH}} = 0,004014 \text{ г/см}^3$  ;  $C_{\text{KMnO}_4} = 0,04995 \text{ н.}$ ).

*Задача:* Вычислите объём 0,02 н. раствора HCl, который можно приготовить из фиксаналя (0,1 моль-экв).

*Решение:*

1-й способ Определим степень разбавления, для этого исходную концентрацию делим на искомую:

$$0,1 / 0,02 = 5 \text{ Ответ:}$$

Для приготовления 0,02 н. раствора HCl необходимо фиксанал количественно перенести в мерную колбу на 5 литров и объём раствора довести дист. водой до метки.

объём раствора по формуле:

$$\begin{aligned}c_1 V_1 &= cV; \\ V &= c_1 V_1 / c \\ V &= 0,1 \cdot 1 / 0,02 = 5 \text{ л}\end{aligned}$$

## Лекция № 8. Основные операции объёмного анализа

Реакция, положенная в основу титриметрического определения, должна удовлетворять следующим требованиям:

- количественное протекание слева направо (практическая необратимость);
- стехиометричность (отсутствие побочных реакций);
- высокая скорость;
- возможность точного определения концентрации раствора титранта;
- возможность визуальной или инструментальной индикации конечной точки титрования.

### 1. Титрование

**Принцип титрования:** к раствору анализируемого вещества неизвестной концентрации (пробе) добавляют раствор реагирующего с ним вещества известной концентрации (титранта) до тех пор, пока не будет получен сигнал **индикатора**, свидетельствующий о прекращении реакции (достижении конечной точки титрования).

Следует различать экспериментально наблюдаемую **конечную точку титрования** и **истинную точку эквивалентности**, соответствующую стехиометрическим соотношениям реагирующих веществ. В идеальном случае обе точки совпадают, однако на практике между ними существует различие (погрешность



титрования). Для большинства титриметрических определений допустима погрешность не более  $\pm 0,1\%$ .

С точки зрения способа осуществления различают следующие виды титрований:

- **Прямое титрование:** пробу титруют раствором титранта.
- **Инверсное титрование:** определенное количество титранта титруют раствором пробы до достижения точки эквивалентности.
- **Обратное титрование:** титрант добавляют к пробе в *избытке* и затем оттитровывают не прореагировавший титрант.
- **Заместительное титрование:** к пробе добавляют не сам титрант, а какойлибо вспомогательный реагент, взаимодействующий с определяемым веществом и дающий эквивалентное количество продукта реакции; последний оттитровывают.
- **Косвенное титрование:** анализируемое вещество предварительно переводят в другое соединение, которое и оттитровывают; по результатам титрования этого соединения рассчитывают количество определяемого вещества.

## 2. Кривые и диаграммы титрования

Ход реакции титрования может быть изображен графической моделью, называемой кривой титрования, отражающей зависимость между концентрацией компонентов и каким-либо свойством системы с титруемым веществом — титрантом. По мере добавления титранта в системе происходит изменение количественного соотношения исходных веществ и продуктов реакции и вследствие этого изменение свойства системы. В титриметрии строят логарифмические кривые в координатах «логарифм свойства - концентрация». По оси абсцисс откладывают либо объём, либо % добавленного титранта, либо степень оттитровывания<sup>4</sup>; по оси ординат — свойство системы

$$\tau = C_{\tau}V_{\tau}/C_0V_0$$

Практическое значение для анализа имеет область кривой титрования, называемая *скачком титрования*, в которой происходит резкое (скачкообразное) изменение свойства системы. Это связано с тем, что в области скачка происходит изменение концентрации реагирующих веществ на несколько порядков. Началом скачка титрования считают момент добавления 99,9% титранта (т. е. недотитровано 0,1% анализируемого вещества), концом скачка — добавление 100,1% (т. е. вещество

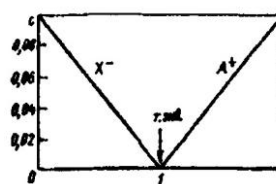
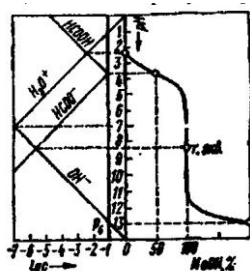
---

<sup>4</sup> За степень оттитровывания  $\tau$  при практически полном протекании реакции можно принять отношение концентрации добавленного титранта к общей концентрации титруемого вещества.

перетитровано на 0,1%). При визуальном фиксировании точки конца реакции с помощью вводимых в систему индикаторов необходимо провести предварительный расчет области скачка титрования, чтобы правильно выбрать индикатор (интервал перехода окраски индикатора должен полностью или частично укладываться в пределы скачка титрования).

Величина скачка титрования определяется константой равновесия реакции, концентрациями реагирующих веществ (обычно скачок тем больше, чем больше концентрация), температурой, природой титруемого вещества и титранта (их константами диссоциации или устойчивости, значениями стандартных окислительно-восстановительных потенциалов, растворимостью), присутствием в системе посторонних веществ и т. п. Знание пределов скачка титрования может существенно помочь в выборе условий проведения реакции и концентрации титранта. Величина скачка титрования должна быть достаточно большой. Увеличить ее можно введением в систему веществ, реагирующих с компонентами, которые определяют свойства системы. Таким путем можно осуществить реакции, не протекающие в обычных условиях. Численное значение свойства в точке эквивалентности необходимо знать для того, чтобы оценить погрешность анализа. Положение точки эквивалентности по отношению к началу и концу скачка титрования зависит от стехиометрического соотношения реагирующих компонентов. Если в уравнении реакции между А и В стехиометрические коэффициенты равны, то точка эквивалентности будет находиться посередине скачка титрования, в противном случае, она будет смещена в ту или иную сторону.

В некоторых случаях более удобна линейная модель хода реакции титрования, называемая *диаграммой титрования*. Линейные модели получают в системе координат, в которой на оси ординат отложены равновесные концентрации. Если константы равновесия реакции достаточно велики, то на графике получаются две прямые, пересекающиеся в точке эквивалентности (рис. 3). Линейные диаграммы кислотно-основного титрования позволяют получать дополнительную информацию для разработки методики анализа. На рис.2 приведено сопоставление концентрационно-логарифмической диаграммы, построенной по способу с логарифмической кривой титрования 0,1 н. раствора муравьиной кислоты раствором NaOH. Следует иметь в виду, что реальные кривые и диаграммы титрования несколько отличаются от теоретически рассчитанных. Полный расчет процесса титрования с учетом всех параметров, меняющихся в ходе реакции, сложен и требует применения вычислительной техники.



### 3. Индикация

Теоретические кривые титрования служат для выбора индикатора, с помощью которого будет фиксироваться конец реакции. Очевидно, что чем ближе интервал перехода окраски индикатора к  $pH$  точки эквивалентности, тем точнее будет установлена эта точка. Однако важны и другие факторы, например четкость изменения окраски, устойчивость растворов индикаторов и др. В общем случае при выборе индикатора следует придерживаться следующих правил: 1) предпочтение следует отдавать индикатору, у которого значение  $pT$  близко к значению  $pH$  в точке эквивалентности; 2) величина интервала перехода  $pH$  окраски индикатора должна полностью или большей своей частью входить в пределы скачка титрования; 3) при титровании слабых кислот нельзя применять индикаторы с интервалами перехода, лежащими в кислой области; 4) при титровании слабых оснований нельзя применять индикаторы с интервалами перехода, лежащими в щелочной области; 5) при титровании сильных кислот и оснований можно применять практически любые индикаторы, однако при титровании разбавленных электролитов с концентрацией меньше 0,01 н. следует выбирать индикатор, придерживаясь правила 2, так как скачок титрования становится малым.

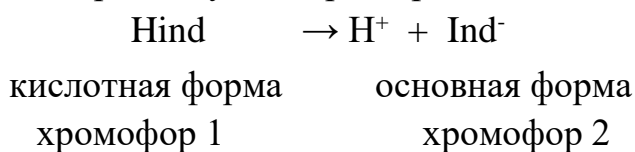
При работе с индикаторами, интервал перехода окраски которых лежит в кислой области, следует помнить, что на результаты определения может оказать влияние угольная кислота, получающаяся при поглощении анализируемым раствором  $CO_2$  из воздуха. Поэтому при особо точных определениях рекомендуется раствор предварительно нагреть до кипения, чтобы удалить  $CO_2$ .

В некоторых случаях конец реакции титрования может быть установлен непосредственно по какому-либо аналитическому эффекту, сопровождающему реакцию. Например, при перманганато-метрическом титровании бесцветных анализируемых растворов точку эквивалентности определяют по розовой окраске, появляющейся от добавления 1 капли избытка раствора  $KMnO_4$ . Такое титрование называют безиндикаторным. Однако в большинстве случаев в химических методах анализа прибегают к введению в исходную систему титруемого вещества — титрант другой системы — индикаторной, реагирующей с исходной. Эта вторичная реакция, сопровождающаяся определенным аналитическим эффектом (изменением окраски, выпадением осадка), начинает протекать только тогда, когда основная прошла уже почти полностью. Значение, при котором наблюдается резкое изменение окраски индикатора, называют показателем индикатора или показателем титрования  $pT$ .

**Кислотно-основные** индикаторы представляют собой слабые органические кислоты или основания, т.е. сопряженную пару, кислотная и основная форма которых различается по цвету. Индикаторы более слабые кислоты или основания, чем

титруемые вещества, поэтому они вступают в реакцию с титрантом только после того, как основная масса анализируемого вещества уже прореагирует.

Изменение окраски индикатора наступает при определенном значении pH раствора:



Если у раствора  $\text{pH} < (\text{pK Ind} - 1)$ , то цвет обусловлен кислотной формой индикатора, при  $\text{pH} > (\text{pK Ind} + 1)$  — щелочной формой. Таким образом, переход окраски индикатора осуществляется в определенном интервале pH.

Изменение окраски индикаторов связано с изменением их структуры.

Кислотно-основные индикаторы должны удовлетворять следующим требованиям:

- быть чувствительными, чтобы расход индикатора был как можно меньше;
- равновесие между обеими формами должно устанавливаться быстро;
- обе формы (или одна у одноцветных индикаторов) должны быть интенсивно окрашены;
- интервал перехода окраски индикатора не должен быть большим.

Наряду с индивидуальными индикаторами применяют их смеси с нейтральными красителями.

**Окислительно-восстановительные (оксред-индикаторы)** — это органические соединения, изменение окраски которых связано с процессами окисления и восстановления:



Окисленная  $\text{Ind}_{\text{ox}}$  и восстановленная  $\text{Ind}_{\text{red}}$  формы имеют различную окраску. Область изменения окраски определяется в зависимости от потенциала системы как  $\Delta x = E_{\text{Ind}_{\text{red}}} \pm 0,059/n$

Окраска индикатора должна меняться быстро и обратимо. Если индикатор реагирует медленно, то можно пропустить конечную точку титрования. Если же индикатор будет изменяться необратимо, то может не произойти резкого изменения окраски во всем объеме раствора. На изменение окраски оксред-индикаторов большое влияние играет pH раствора. Например: перманганат калия — в кислой среде.

**Металлоиндикаторы (металлохромные индикаторы)** используют в комплексометрическом титровании. Это красители, которые образуют с ионами металлов ( $\text{M}^{n+}$ ) окрашенные комплексы  $\text{MInd}$ , менее стойкие, чем комплекс того же металла с ЭДТА. Краситель и его комплекс различаются по окраске. Интервал перехода окраски определяется в зависимости от константы устойчивости комплекса как  $\text{pX} = \text{pK}_{\text{yc}} \pm 1$ . Изменение окраски происходит в тот момент, когда при титровании ЭДТА комплекс индикатора с металлом полностью разрушается, замещаясь более

прочным комплексом металла с титрантом, и раствор приобретает окраску свободного индикатора.

Наиболее распространенными металлоиндикаторами являются эриохром черный Т (кислотный хромоген черный специальный или хромоген специальный ЕТ—00) и мурексид.

**Осадительные индикаторы.** По достижении точки эквивалентности основной реакции титрования начинается вторичная — выпадение осадка, образуемого индикатором с титрантом. Например, при осадительном титровании галогенидов ( $\text{Cl}^-$ ,  $\text{Br}^-$ ) по методу Мора индикатором служит  $\text{K}_2\text{CrO}_4$ . Хромат-ионы образуют с титрантом  $\text{AgNO}_3$  осадок кирпично-красного цвета  $\text{Ag}_2\text{CrO}_4$  свидетельствующий об окончании реакции между галогенидом и  $\text{AgNO}_3$ .

**Адсорбционные индикаторы** отличаются от всех описанных тем, что изменение окраски происходит на поверхности коллоидно-дисперсной фазы. Такая фаза в процессе титрования адсорбирует ионы, находящиеся в растворе в избытке, заряжаясь положительно (при адсорбции катионов) или отрицательно (при адсорбции анионов). Присутствующие в растворе молекулы красителя-индикатора могут адсорбироваться под действием электростатических сил на заряженной поверхности осадка. При этом осуществляется деформация электронной системы молекулы и появляется определенная окраска. В точке эквивалентности происходит перезарядка поверхности осадка, определяемая избытком ионов титранта; при этом изменение заряда приводит к новой деформации электронной системы индикатора и его цвет меняется, что и указывает на окончание основной реакции.

Адсорбционные индикаторы применяются обычно при титровании по методу осаждения. Они действуют в определенном интервале значений рН и чувствительны к присутствию в растворе посторонних ионов.

**Специфические индикаторы** реагируют только с данным веществом. Например, в йодометрии специфический индикатор — крахмал; он образует с йодом смешанные адсорбционные и комплексные соединения (клатраты) ярко-синего цвета. Специфический индикатор на  $\text{Fe}^{3+}$  — роданид аммония, образующий с этими ионами комплексные соединения красной окраски. Таких индикаторов известно не много, но химики проводят постоянную работу по их изысканию и синтезированию. Синтез часто идет в направлении использования смешанных индикаторов, которые или содержат действующий реагент и индифферентный краситель, сужающий интервал перехода окраски индикатора и изменяющий его окраску, или представляют собой смесь нескольких индикаторов с совпадающими интервалами переходов.

#### 4. Вычисления в титриметрическом анализе

В основе вычислений в объёмном анализе лежит принцип: *вещества реагируют друг с другом всегда в эквивалентных количествах.*

Поэтому используют нормальную концентрацию. При одинаковых нормальностях растворы взаимодействуют равными объёмами, без остатка.

В точке эквивалентности произведение нормальности на объём раствора есть величина постоянная для обоих реагирующих веществ:  $N_1 V_1 = N_2 V_2$

Ход вычисления зависит от того, выполняют ли титрование методом пипетирования или методом отдельных навесок.

*Метод пипетирования* состоит в том, что навеску анализируемого вещества растворяют в мерной колбе, доводят объём до метки и берут для титрования определенные (аликвотные) порции раствора с помощью пипетки.

*По методу отдельных навесок* каждую навеску анализируемого вещества растворяют в произвольном объёме воды и титруют весь полученный раствор.

**1. Вычисление результатов при титровании по методу пипетирования** При этом используют уравнение титрования  $N_1 V_1 = N_2 V_2$ .

*Задача:* В мерную колбу ёмкостью 100 мл перенесли 0,6504 г продажной щавелевой кислоты, растворили и довели объём раствора до метки. Пипеткой брали по 10,00 мл полученного раствора и титровали 0,1026 н. раствором гидроксида натрия, расход которого в среднем составил 9,85 мл. Определите процентное содержание  $H_2C_2O_4 \cdot 2H_2O$  в продажной щавелевой кислоте.

*Решение:*

1. Вычислим нормальность раствора щавелевой кислоты по уравнению титрования:  $N_1 V_1 = N_2 V_2$ .

$$N_{H_2C_2O_4 \cdot 2H_2O} = 9,85 \cdot 0,1026 / 10,00 = 0,1011$$

2. Найдем содержание щавелевой кислоты в 100 мл раствора:  $m = N \cdot \Xi \cdot V = 0,1011 \cdot 63,03 \cdot 0,1 = 0,6372$  г. 3. Вычислим содержание  $H_2C_2O_4 \cdot 2H_2O$  в %

$$\begin{array}{l} 0,6504 \text{ г соответствует } 100\% \\ \gg \quad \quad \quad \gg x\% \end{array}$$

$$x\% = (0,6372 \cdot 100) / 0,6504 = 97,97\%$$

*Ответ:* 97,97%.

**2. Вычисление результатов при титровании по методу отдельных навесок**

В этом случае уравнение титрования не может быть использовано, так как навеску анализируемого вещества растворяют в произвольном объёме воды.

Вычисляют результат исходя из того, что при титровании вещества взаимодействуют эквивалентными количествами.

**Задача:** Каково процентное содержание  $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  в образце щавелевой кислоты, если на титрование 0,1500 г его пошло 25,60 мл 0,09002 н. едкого натра?

**Решение:**

1. Определим количество эквивалентов едкого натра, которое содержится в 25,60 мл раствора:  $n_3 = N \cdot V / 1000 = 0,09002 \cdot 25,60 / 1000 = 0,002305$  моль

2. Но при титровании один эквивалент вещества взаимодействует с одним эквивалентом другого, а это означает, что в реакции участвовало также 0,002305 моль щавелевой кислоты. Вычислим массу щавелевой кислоты по формуле:

$$m = n_3 \cdot \Xi = 0,002305 \cdot 63,03 = 0,1453 \text{ г } \text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$$

3. Вычислим содержание  $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  в %

$$\begin{array}{ccc} 0,1500 \text{ г образца} & \text{—————} & 100\% \\ \text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4 & \text{—————} & X\% \end{array}$$

$$X\% = (0,1453 \cdot 100) / 0,1500 = 96,86\% \text{ Ответ:}$$

96,86%.

### **3. Вычисление результатов при выражении концентрации раствора через титр по определяемому веществу**

При массовых определениях одного и того же вещества используют этот способ. Вычислив однажды титр рабочего раствора по определяемому веществу, находят затем количество вещества простым умножением титра на затраченный объем раствора.

*Титр по определяемому* ( $T_{B/A}$ ) показывает с какой массой (г) анализируемого вещества (А) реагирует с 1 мл стандартного раствора (В).

$$T_{B/A} = C_{H(B)} \cdot \Xi(A) / 1000 = T_{(B)} \cdot \Xi(A) / \Xi(B)$$

**Задача:** Вычислите титр рабочего раствора по определяемому веществу:

1н. NaOH;  $T_{\text{NaOH}/\text{H}_2\text{SO}_4}$  **Решение:**

$$T_{\text{NaOH}/\text{H}_2\text{SO}_4} = 1 \cdot 49 / 1000 = 0,0490 \text{ г/мл.}$$

Это означает, что 1 мл рабочего раствора NaOH соответствует 0,0490 г оттитрованной серной кислоты.

**Задача:** Дан титр рабочего раствора. Найдите титр данного раствора по определяемому веществу – серной кислоте.

$$\text{Решение: } T_{\text{NaOH}} = 0,004000 \text{ г/мл; } T_{\text{NaOH}/\text{H}_2\text{SO}_4} = 0,004000 \cdot 49/40 = 0,0049 \text{ г/мл}$$

**Задача:** На титрование раствора  $\text{H}_2\text{SO}_4$  израсходовано 5,00 мл раствора KOH с  $T_{\text{KOH}/\text{H}_2\text{SO}_4} = 0,004900 \text{ г/мл}$ . Определите массу серной кислоты в растворе.

$$\text{Решение: } m = T_{\text{KOH}/\text{H}_2\text{SO}_4} \cdot V = 0,004900 \cdot 5,00 = 0,0245 \text{ г. Ответ: } 0,0245 \text{ г.}$$

## Лекция № 9. Гравиметрический (весовой) метод анализа

Классическое название метода — весовой анализ. Гравиметрический анализ широко используют при количественных определениях. С его помощью определяют, например, содержание фосфора в фосфоритах, апатитах, фосфорных удобрениях, почвах, кормах и т. п.

### 1. Общая характеристика метода

**Гравиметрией** называют метод количественного анализа, заключающийся в точном измерении массы определяемого компонента пробы, выделенного в виде соединения известного состава или в форме элемента.

Гравиметрический анализ основан на законе сохранения массы веществ при химических превращениях. Это наиболее точный из химических методов анализа, его характеристики: предел обнаружения — 0,10%; правильность - 0,2 отн.%; информативность — 17 бит. В гравиметрии используют реакции обмена, замещения, разложения и комплексообразования, а также электрохимические процессы. Наиболее распространен метод осаждения.

**1. Метод осаждения** – это метод, при котором навеску анализируемого вещества растворяют и прибавляют 1,5-кратный избыток реагента- осадителя, соблюдая необходимые условия осаждения. Полученный осадок называют *осаждаемой формой*. Осадок отделяют от раствора (чаще всего фильтрованием), промывают, затем высушивают или прокаливают, получая *гравиметрическую* (весовую) форму. Массу определяемого компонента  $m_a$  рассчитывают по формуле:

$$m_a = m_B F \cdot 100/a (\%)$$

где  $m_a$  — масса высушенного или прокаленного осадка, г;

$F$  — гравиметрический фактор, определяемый по химической формуле гравиметрической формы;

$a$  — навеска анализируемого вещества, г.

*Гравиметрические факторы*, называемые также аналитическими множителями или факторами пересчета, вычисляют как отношение молекулярной массы определяемого компонента к молекулярной массе гравиметрической формы с учетом стехиометрических коэффициентов.

*Пример.* Вычислить гравиметрические факторы для следующих гравиметрических определений:



Определяемый компонент	Al	Ca	CO <sub>2</sub>	Ba
Гравиметрическая форма	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	CaO	BaCO <sub>3</sub>	BaSO <sub>4</sub>

*Решение:*

$$F = \frac{A_{Ba}}{M_{BaSO_4}} = \frac{137.4}{233.4} = 0.5887$$

**2. Методы выделения** - основаны на выделении определяемого компонента из анализируемого вещества и точном взвешивании его. Например, при определении содержания золы в твердом топливе сжигают определенное количество (навеску) этого топлива, взвешивают золу и вычисляют процентное содержание ее во взятом образце.

**3. Метод отгонки** состоит в том, что определяемый компонент «количественно» выделяют в виде летучего соединения (газа, пара) действием кислоты, основания или высокой температуры на анализируемое вещество. Например, определяя, содержание двуокиси углерода в карбонатной породе, обрабатывают образец ее соляной кислотой. Выделившийся газ пропускают через поглотительные трубки со специальными реактивами. По увеличению массы поглотительной трубки определяют количество выделившегося CO<sub>2</sub>.

**4. Термогравиметрия.** Выполнение большинства операций гравиметрического анализа (фильтрование, высушивание и прокаливание осадка, доведение его до постоянной массы) отнимает очень много времени. Однако с помощью термовесов, сконструированных Дювалем, удастся значительно ускорить определение. В этом приборе можно нагревать твердые вещества до температуры приблизительно 1000°C и наблюдать, как изменяется их масса. При этом прибор автоматически вычерчивает на бумаге кривую изменения массы вещества. Получающаяся ступенчатая кривая характеризует изменение массы осадка в процессе повышения температуры и даже позволяет судить о химических превращениях веществ.

Например, такая кривая показывает, что кристаллогидрат оксалата кальция CaC<sub>2</sub>O<sub>4</sub>•H<sub>2</sub>O устойчив лишь при температуре не выше 100°C. При повышении температуры до 226°C он разрушается с образованием безводной соли CaC<sub>2</sub>O<sub>4</sub>. Последняя при 420°C разлагается с получением карбоната кальция CaCO<sub>3</sub>. Далее при 660°C начинается распад карбоната на окись кальция и двуокись углерода. Этот процесс заканчивается при температуре 840°C.

## 2. Основные операции весового анализа

В ходе гравиметрического определения различают следующие операции: 1) отбор средней пробы вещества и подготовку ее к анализу; 2) взятие навески; 3) растворение; 4) осаждение определяемого элемента (с пробой на полноту осаждения); 5) фильтрование; 6) промывание осадка (с пробой на полноту промывания); 7)

высушивание и прокаливание осадка; 8) взвешивание; 9) вычисление результатов анализа.

**Отбор средней пробы.** Аналитическое определение лишь тогда приводит к содержательным выводам, когда отобранная для анализа проба является *представительной* по отношению к исследуемому материалу.

В производстве бывает необходимо определить средний химический состав большой партии неоднородного материала (удобрения, ядохимиката, почвы, руды и т. п.). При этом подготовка вещества к анализу сводится к правильному отбору так называемой *средней пробы*. Правила отбора средних проб различных материалов предусмотрены государственными стандартами или техническими условиями.

Выполнение этой операции всегда подчинено единому принципу: средняя проба должна быть составлена из большого числа мелких порций, взятых в разных местах анализируемого материала. Благодаря этому состав отобранной пробы приближается к среднему химическому составу большого количества исследуемого материала.

*Первичная средняя проба*, отобранная тем или иным способом, еще непригодна для анализа. Обычно она слишком велика (от одного до нескольких килограммов) и неоднородна. Подготовка пробы состоит в измельчении, перемешивании и сокращении до небольшой массы (около 300 г). Для сокращения пробы пользуются так называемым *квартованием*. Измельченный материал перемешивают в куче, рассыпают ровным слоем в виде квадрата (или круга), делят на четыре сектора, содержимое двух противоположных секторов отбрасывают, а двух остальных — соединяют вместе. Операцию квартования повторяют многократно. Из полученного таким образом однородного материала берут навески для анализа.

**Перекристаллизация.** В условиях исследовательской лаборатории часто требуется найти содержание какого-нибудь элемента в химически чистом соединении (например, содержание бария в хлориде бария  $\text{BaCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ ). Здесь подготовка вещества к анализу состоит и очистке его от примесей и обычно осуществляется путем *перекристаллизации* для удаления примесей только из кристаллических веществ, например из солей.

Применительно к пробоотбору введены следующие количественные характеристики:

**1. Рабочий диапазон.**  $A = m_i$  — диапазон количеств определяемого компонента  $i$ , к которым применима данная методика.

**2. Диапазон количества пробы**  $P = m_i + m_0$  — диапазон общих количеств пробы, состоящий из определяемого компонента (индекс  $i$ ) и "*матрицы*" (индекс 0) — суммы остальных компонентов. В зависимости от требуемого для анализа количества пробы методики обычно классифицируют следующим образом:

$P > 100\text{мг}$	$100\text{мг} > P > 10\text{мг}$	$P < 10\text{мг}$ макроанализ
полумикроанализ	микроанализ	

### 3. Диапазон содержаний компонента

$$G = \frac{100m_i}{m_i + m_o} \%$$

В зависимости от величины  $G$  компоненты пробы обычно называют следующим образом:

$G > 10\%$	$10\% > G > 1\%$	$G < 1\%$
главный компонент	сопутствующий компонент	следовый компонент

Легко видеть, что между  $A$ ,  $P$  и  $G$  существует соотношение:

$$P = A/G \cdot 100\%$$

Отсюда можно оценить минимальное (и максимальное) количество пробы, требуемое для проведения анализа по выбранной методике, если заданы величины рабочего диапазона и содержание определяемого компонента. На практике следует по возможности брать количество пробы, несколько превышающее рассчитанное.

#### *Примеры.*

Содержание определяемого вещества в пробе приблизительно 10%; методика позволяет определять не менее 0,5 мг этого вещества. Минимальное количество пробы, требуемое для анализа, составляет:

$$P = 0,5 \text{ мг} / 10 \cdot 100 = 5 \text{ мг}$$

Максимальное количество пробы, которым располагает аналитик, составляет 10 мг, содержание определяемого компонента в ней около 0,2%. Следовательно, необходимо использовать методику, позволяющую определять не менее:  $A = 0,2 \cdot 10 \text{ мг} / 100 = 0,02 \text{ мг} = 20 \text{ мкг}$

### 2. Взятие навески

*Навеской* называют количество вещества, необходимое для выполнения анализа.

Как правило, чем больше навеска, тем выше и относительная точность определения. Однако работа с большой навеской имеет свои отрицательные стороны: получающийся при этом большой осадок трудно отфильтровать, промыть или прокалить, анализ занимает много времени. Наоборот, при слишком малой навеске ошибки взвешиваний и других операций, неизбежные при анализе, значительно снижают точность определения.

Таким образом, выбор величины навески анализируемого вещества определяется количеством осадка, наиболее удобным в работе. Например, на бумажном фильтре

диаметром 7 см можно легко отфильтровать 0,5 г кристаллического сульфата бария  $\text{BaSO}_4$ . Но с таким же количеством аморфных, студенистых осадков гидроксидов  $\text{Fe}(\text{OH})_3$ ,  $\text{Al}(\text{OH})_3$  работать чрезвычайно трудно.

Аналитической практикой установлено, что наиболее удобны в работе кристаллические осадки с массой около 0,5 г и объемистые аморфные осадки с массой 0,1—0,3 г. Учитывая эти нормы осадков и зная приблизительное содержание определяемого элемента в веществе, вычисляют необходимую величину навески.

*Пример.* Какую навеску хлорида бария  $\text{BaCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  нужно взять для определения содержания в нем бария?

Исходные данные: формула осадка  $\text{BaSO}_4$ ; норма кристаллического осадка 0,5 г.

*Решение.* Величину навески находят из пропорции:

233,43 г  $\text{BaSO}_4$  получаются из 244,31 г  $\text{BaCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  0,5 г  $\text{BaSO}_4$  »  
» » X г  $\text{BaCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  X = 0,52 г.

*Ответ:* для анализа следует взять навеску хлорида бария  $\text{BaCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  около 0,5—0,6 г.

Иногда, выбирая навеску, учитывают необходимую точность определения и возможные потери из-за растворимости осадка.

Разумеется, выбор навески зависит еще от метода, с помощью которого будет выполняться определение (макро-, полумикро- или микроанализ). Мы рассмотрели случай выбора навески при макроанализе.

При определениях, не связанных с получением осадка, например при изучении влажности или зольности различных материалов, допустимы навески в 1,0—2,0 г, а иногда и больше. Вещество взвешивают в специальном стаканчике — бюксе.

### 3. Растворение навески анализируемого вещества

Для растворения навеску анализируемого вещества переносят (т. е. осторожно пересыпают) в чистый химический стакан нужного объема. Подходящий растворитель подбирают заранее, делая пробы с отдельными порциями вещества. Если предварительной пробой было установлено, что анализируемое вещество растворимо в воде, то навеску растворяют в 100—150 мл дистиллированной воды. При необходимости содержимое стакана нагревают на асбестированной сетке или на водяной бане, накрыв стакан часовым стеклом и не допуская кипения раствора.

Если исследуемое вещество не растворимо в воде, то навеску переводят в раствор действием кислоты (уксусной, соляной, серной, азотной) или царской водки. Количество той или иной кислоты, необходимое для растворения, вычисляют (с учетом ее концентрации) по уравнению реакции.

Выбор кислоты для растворения навески определяется, кроме того, характером происходящей при этом реакции. Например, известняк  $\text{CaCO}_3$  следует растворять в

соляной кислоте, а не в серной, так как при действии последней образуется малорастворимый сульфат кальция  $\text{CaSO}_4$ .

Навеску растворяют в кислоте осторожно, накрыв стакан часовым стеклом, чтобы избежать потери анализируемого вещества. Потеря возможна потому, что выделяющиеся газы ( $\text{CO}_2$ ,  $\text{H}_2$ ,  $\text{H}_2\text{S}$ ) увлекают с собой капельки раствора.

Приготовленный тем или иным способом раствор нередко приходится еще подготовить к анализу: упарить, нейтрализовать избыток кислоты, связать или удалить ионы, мешающие определению.

*Разложение малорастворимых неорганических веществ.* Разложение пробы малорастворимого неорганического вещества осуществляют «мокрым» путем (действием кислот) или «сухим» путем (сплавлением с карбонатом натрия, едкими щелочами и другими плавнями).

Азотная кислота как сильный окислитель растворяет медь, серебро, ртуть, мышьяк, висмут, бор, кадмий, германий, ванадий, марганец, молибден и некоторые другие металлы.

В концентрированной серной кислоте растворяют сплавы олова, сурьмы, свинца, а также ферротитан.

«Нержавеющие» (легированные) стали растворяют в хлорной кислоте.

Золото и платину растворяют в царской водке (конц.  $\text{HCl}$  и конц.  $\text{HNO}_3$ ), которая действует и как окислитель, и как комплексообразователь; в результате такой обработки получают комплексные хлориды этих металлов. Вольфрамовые сплавы, молибден и ферромolibден, цирконий и тантал растворяются в смеси азотной и плавиковой кислоте образованием комплексных фторидов.

Пробы кремнекислоты, горных пород и различных силикатов разлагают действием плавиковой кислоты.

Перечисленные способы разложения анализируемой пробы и получения раствора не универсальны, непригодны для всех случаев анализа. Наиболее подходящий метод выбирают исходя из особенностей анализируемого материала.

#### 4. Осаждение

Осаждение считают важнейшей операцией гравиметрического анализа.

При выполнении ее необходимо правильно выбрать осадитель, рассчитать его количество, соблюсти определенные условия осаждения, убедиться в полноте осаждения иона из раствора.

*Выбор осадителя.* Осадитель выбирают, исходя из ряда требований, предъявляемых к осадку.

1.Получающийся осадок (так называемая *осаждаемая форма*) должен прежде всего обладать как можно меньшей растворимостью в воде. Например, ион  $\text{Ba}^{2+}$  образует несколько малорастворимых солей: карбонат, оксалат, хромат и сульфат.

Учитывая произведения растворимости их:

$\text{BaC}_2\text{O}_4$  —  $1,6 \cdot 10^{-10}$ ;  $\text{BaCO}_3$  —  $2,4 \cdot 10^{-10}$ ;  $\text{BaCO}_3$  —  $8,0 \cdot 10^{-10}$ ;  $\text{BaSO}_4$  —  $10^{-10}$ .  
Очевидно, что при гравиметрическом определении ионы  $\text{Ba}^{2+}$  следует осаждать в виде сульфата  $\text{BaSO}_4$ , имеющего наименьшую величину произведения растворимости.

2. Кроме того, получаемый осадок должен легко отфильтровываться и хорошо отмываться от примесей. Эти свойства наиболее характерны для крупнокристаллических осадков.

3. Наконец, осаждаемая форма должна при прокаливании полностью превращаться в *весовую форму*. Состав весовой формы должен точно соответствовать определенной химической формуле иначе невозможно провести вычисление результатов анализа. Например, осадок гидроокиси железа  $\text{Fe}(\text{OH})_3$  в результате прокаливании полностью переходит в оксид железа  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ . Последнюю и называют весовой формой и именно ее взвешивают в конце анализа.

Помимо этого, весовая форма не должна изменять своей массы на воздухе из-за поглощения паров воды и двуокиси углерода или вследствие частичного разложения. Для точности определения желательно также, чтобы весовая форма имела возможно большую молекулярную массу и содержала как можно меньше атомов определяемого элемента в молекуле. При этом погрешности определения (ошибки взвешивания, потери при перенесении осадка на фильтр и т. п.) меньше сказываются на результате анализа.

4. Кроме всех этих требований, предъявляемых к осадку при выборе осадителя, учитывают летучесть последнего. В качестве осадителя всегда предпочитают более летучее вещество, если примеси его не будут полностью удалены из осадка промыванием, то они улетучатся при последующем прокаливании. Например, для осаждения  $\text{Ba}^{2+}$  в виде сульфата бария пользуются серной кислотой, а не ее растворимыми солями ( $\text{K}_2\text{SO}_4$ ), так как кислота более летуча. По тем же соображениям ион  $\text{Fe}^{3+}$  осаждают из раствора действием летучего  $\text{NH}_4\text{OH}$ , а не  $\text{NaOH}$  или  $\text{KOH}$ .

5. Выбираемый осадитель должен в той или иной мере обладать селективностью по отношению к осаждаемому иону. В противном случае приходится предварительно удалять другие ионы, мешающие определению. Такая селективность особенно характерна для органических реагентов, находящихся применение не только в качественном, но и в количественном анализе.

Расчет количества осадителя. Необходимое количество осадителя вычисляют исходя из содержания осаждаемого иона в растворе и величины навески анализируемого вещества.

*Пример.* Для количественного определения  $\text{Ba}^{2+}$  растворили навеску  $\text{BaCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  в 0,4526 г. Какой объем 2 н. раствора серной кислоты потребуется для полного осаждения ионов  $\text{Ba}^{2+}$ ?

*Решение:* Из уравнения реакции видно, что одна грамм-молекула хлорида бария взаимодействует с одной грамм-молекулой серной кислоты:  $\text{BaCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O} + \text{H}_2\text{SO}_4 = \text{BaSO}_4 + 2\text{HCl} + 2\text{H}_2\text{O}$

Следовательно, на взаимодействие с 244,31 г  $\text{BaCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  расходуется 98 г  $\text{H}_2\text{SO}_4$ , которые содержатся в 1000 мл 2 н. раствора кислоты. Поэтому можно составить следующую пропорцию:

$$\begin{array}{lll} \text{на } 244,31 \text{ г } \text{BaCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O} & \text{идет} & 1000 \text{ мл } 2 \text{ н. } \text{H}_2\text{SO}_4 \\ 0,4526 \text{ г } \text{BaCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O} \text{ Отсюда} & \gg & x \text{ мл } 2 \text{ н. } \text{H}_2\text{SO}_4 \\ x = (0,4526 \cdot 1000)/244,31 = 2 \text{ мл} \end{array}$$

Казалось бы, в этом примере для полного осаждения ионов  $\text{Ba}^{2+}$  достаточно взять 2 мл 2 н.  $\text{H}_2\text{SO}_4$ . Однако это не так. Абсолютно нерастворимых веществ не существует, и над осадком сульфата бария в растворе еще будут находиться неосажденные ионы  $\text{Ba}^+$ . Поэтому необходимо принять меры, чтобы понизить концентрацию их в растворе, т. е. добиться практической полноты осаждения ионов  $\text{Ba}^{2+}$ .

Известно, что жидкость над осадком представляет собой насыщенный раствор электролита. Произведение концентраций его ионов при неизменной температуре сохраняет постоянное значение, равное произведению растворимости. В рассматриваемом примере

$$\text{ПР}_{\text{BaSO}_4} = [\text{Ba}^{2+}] [\text{SO}_4^{2-}] = 1,1 \cdot 10^{-10}$$

Следовательно, чтобы понизить концентрацию ионов  $\text{Ba}^{2+}$ , еще остающихся в растворе после осаждения, нужно повысить концентрацию других ионов ( $\text{SO}_4^{2-}$ ), т. е. действовать избытком осадителя (серной кислоты).

Опытным путем установлено, что для практически *полного* осаждения иона достаточно полуторного избытка осадителя. Добавление большего избытка осадителя может повысить растворимость осадка вследствие образования комплексных соединений, кислых солей и т. д.

*Ответ:* в рассматриваемом случае для полного осаждения ионов нужно взять не 2 мл, а 3 мл 2 н.  $\text{H}_2\text{SO}_4$ .

Наиболее благоприятные условия получения кристаллических и аморфных осадков неодинаковы.

При осаждении в растворе протекают два взаимосвязанных процесса: возникновение мельчайших зародышевых кристаллов и их дальнейший рост.

Следовательно, надо по возможности уменьшить число центров кристаллизации и усилить рост уже образовавшихся кристаллов. Для достижения этих целей необходимо, чтобы раствор был возможно менее пересыщенным по отношению к осаждаемому соединению. Действительно, из сильно пересыщенного раствора осаждается множество мельчайших зародышевых кристаллов, которые почти не укрупняются. И, наоборот, в мало пересыщенном растворе создаются условия для дальнейшего роста небольшого количества образовавшихся кристаллов.

Возможно малое пресыщение раствора и получение крупнокристаллического осадка достигается при соблюдении особых условий. Разумеется, даже при

соблюдении этих условий, помимо крупных кристаллов, получается и некоторое количество мелких. Чтобы их было меньше, осадок оставляют стоять на несколько часов (или до следующего занятия) для *созревания* (старения). Известно, что мелкие кристаллы любого вещества растворяются несколько быстрее, чем крупные, так как имеют большую поверхность соприкосновения с растворителем. Поэтому при созревании мелкие кристаллы растворяются и за их счет растут крупные. Поскольку крупные кристаллы имеют меньшую поверхность, соосаждение примесей понижается. Более быстрому созреванию осадка содействует повышение температуры, ускоряющее движение ионов в растворе. Поэтому стакан с осадком обычно оставляют в теплом месте, например на горячей водяной бане.

*Проба на полноту осаждения.* Как только раствор над осадком становится совершенно прозрачным, делают пробу на полноту осаждения иона. Для этого по стенке стакана прибавляют еще 2—3 капли раствора осадителя. Если при этом в месте смешения растворов появится хотя бы легкая муть, то считают, что полнота осаждения не достигнута. В таком случае добавляют к жидкости еще несколько миллилитров осадителя, перемешивают стеклянной палочкой, снова нагревают и оставляют стоять для созревания осадка. Иногда пробу на полноту осаждения приходится повторить несколько раз. Ее рекомендуется сделать и перед самым фильтрованием.

## 5. Фильтрование

Фильтрованием отделяют полученный осадок от раствора, содержащего посторонние примеси. Тщательность выполнения этой операции сказывается на точности определений.

В гравиметрическом анализе применяют не обычную фильтровальную бумагу, а так называемые *беззольные фильтры*. В процессе изготовления их промывают кислотами (HCl), удаляя большую часть минеральных веществ. Масса золы, образующейся при сжигании одного беззольного фильтра, бывает мала, поэтому ею пренебрегают.

Промышленность выпускает беззольные фильтры нескольких сортов, различающиеся по диаметру и плотности.

Черная (или красная) лента – наименее плотные, т.е. быстрофильтрующие и крупнопористые и используют для отделения аморфных осадков гидроксидов железа, алюминия и др.

Белая лента — фильтры средней плотности, применяемые для отделения большинства кристаллических осадков

Синяя лента — фильтры мелкопористые, наиболее плотные и медленно фильтрующие; применяют их для отделения мелкокристаллических осадков сульфата бария  $\text{BaSO}_4$ , эти фильтры называют также «баритовыми».



Иногда для фильтрации используют фарфоровую воронку Бюхнера, на дно которой помещают бумажный фильтр. Через нее фильтруют также при помощи вакуум-насоса.

## **6. Соосаждение. Промывание осадка**

Осадок увлекает с собой посторонние вещества из раствора. Это явление, называемое *соосаждением*, — одно из серьезных помех при выполнении гравиметрического определения. Можно выделить четыре основных вида соосаждений.

*Окклюзия* — процесс захвата примесей микрокомпонента внутрь растущих кристаллов осадка основного компонента. Удаление окклюдированных примесей из осадка представляет трудную задачу.

*Изоморфное соосаждение* — процесс образования «смешанных кристаллов» с ионами основного компонента и микрокомпонента, имеющими близкие радиусы. Например, осадок сульфата бария может увлекать с собой из раствора примеси перманганата калия, так как эти вещества изоморфны, т.е. образуют совместную пространственную кристаллическую решетку.

*Соосаждение с образованием химических соединений* с осаждаемым веществом и присутствующими в растворе примесями также довольно распространено. Если осаждают из раствора ионы  $Ba^{2+}$  действием серной кислоты, то вместе с ними соосаждаются и примеси  $Fe^{3+}$  в виде комплексного сульфата  $Ba_3[Fe(SO_4)_3]$ . В таких случаях необходимо предварительное удаление примесей из раствора. Так, перед осаждением ионов  $Ba^{2+}$  примеси  $Fe^{3+}$  приходится осадить аммиаком и отфильтровать гидроокись железа.

Иногда для удаления примесей используют так называемое *переосаждение*. Например, осадок оксалата кальция  $CaC_2O_4$ , содержащий примеси оксалата магния  $MgC_2O_4$ , растворяют в соляной кислоте, нейтрализуют раствор и переосаждают ион  $Ca^{2+}$ , т. е. повторяют осаждение его оксалатом аммония. Поскольку переосаждение происходит при значительно меньшей концентрации ионов  $Mg^{2+}$ , чем в первый раз, осадок  $CaC_2O_4$  оказывается практически свободным от примесей  $MgC_2O_4$ .

*Соосаждение в результате поверхностной адсорбции примесей осадком* особенно часто встречается при осаждении аморфных веществ, имеющих разветвленную поверхность (гидроксиды железа и алюминия, кремневая кислота и т. п.).

Но адсорбция — это обратимый процесс. При длительном промывании осадка той или иной жидкостью поглощенные им примеси могут быть десорбированы, вымыты и удалены. Десорбции содействует также применение горячей промывной жидкости. Задача промывания и состоит в удалении посторонних примесей, адсорбированных осадком из раствора.

Иногда осаждаемое вещество увлекает примеси из раствора в результате сочетания нескольких видов соосаждения (адсорбционная окклюзия, химическая окклюзия и т. п.).

При промывании необходимо исключить потери осажденного вещества. Поэтому выбор промывной жидкости определяется свойствами промываемого осадка.

*Промывание разбавленным раствором осадителя.* При промывании большинства осадков дистиллированной водой возможно частичное растворение их, приводящее к потере осажденного вещества. Во избежание потерь такие осадки промывают разбавленным раствором осадителя, т. е. в промывную жидкость вводят осаждающий ион. Например, осадок оксалата кальция  $\text{CaC}_2\text{O}_4$ , заметно растворимый в воде, промывают разбавленным раствором осадителя, т. е. оксалата аммония  $(\text{NH}_4)_2\text{C}_2\text{O}_4$ .

*Промывание раствором электролита-коагулятора.* Если осажденное вещество склонно к пептизации, то возможна потеря его в результате прохождения коллоида через фильтр. Чтобы этого избежать, такой осадок промывают разбавленным раствором электролита-коагулятора, препятствующего пептизации. Электролитами-коагуляторами обычно служат летучие вещества, легко удаляющиеся при последующем прокаливании осадка. Так, аморфные осадки гидроксидов  $\text{Fe}(\text{OH})_3$  и  $\text{Al}(\text{OH})_3$  промывают разбавленным раствором нитрата аммония.

*Промывание дистиллированной водой.* Промывание водой возможно только в тех немногих случаях, когда промываемый осадок практически не растворяется в воде, не пептизируется и не гидролизуются. Так, например, осадок сульфата бария  $\text{BaSO}_4$  промывают на фильтре дистиллированной водой.

Когда повышение температуры не увеличивает потери осажденного вещества используют не холодную, а горячую промывную жидкость, так как нагревание ускоряет десорбцию примесей.

Самое промывание производят сначала декантацией, т. е. приливают в стакан с осадком 15—20 мл промывной жидкости, тщательно перемешивают, дают осадку осесть и сливают жидкость по палочке на фильтр. При таком способе отмывание примесей значительно ускоряется. Промывание декантацией обычно производят 3—4 раза. Затем осадок количественно, без потерь, переносят на фильтр. Для этого наливают в стакан небольшую порцию промывной жидкости, взмучивают осадок и полученную суспензию осторожно сливают на фильтр по стеклянной палочке. Выполняя эту операцию нельзя терять ни одной капли жидкости. Пользуясь промывалкой, многократно обмывают стенки стакана небольшими порциями промывной жидкости и каждый раз сливают ее на фильтр. Частицы осадка, приставшие к стенкам стакана, сначала тщательно оттирают резиновым наконечником палочки, смывают на фильтр, а затем следы осадка снимают кусочком фильтра, который помещают в ту же воронку. Стеклянную палочку также обтирают кусочком фильтра и помещают его в воронку с осадком.

Наконец, когда ни в стакане, ни на палочке больше не останется частиц осажденного вещества, приступают к промыванию осадка на фильтре. Промывают его большим числом маленьких порций жидкости, которой всякий раз дают полностью стекать. Это обеспечивает более быстрое удаление примесей, чем в случае больших порций жидкости. Попутно осадок смывают в нижнюю часть фильтра.

Повторив промывание 4—5 раз, делают *пробу на полноту удаления примесей*. Для этого собирают из воронки в пробирку небольшую порцию фильтрата и прибавляют к нему реактив, дающий характерную реакцию с удаляемым из осадка ионом. Например, выполняя пробу на полноту удаления  $\text{Cl}^-$  из осадка  $\text{BaSO}_4$ , берут 1—2 мл фильтрата, подкисляют его азотной кислотой и действуют нитратом серебра. Если муть хлорида серебра при этом не появляется, то промывание прекращают. Фильтрат при гравиметрических определениях обычно не анализируют и отбрасывают, если он совершенно прозрачен, т. е. не содержит частиц осадка.

Фильтрование и промывание осадка следует выполнять на одном и том же занятии; отфильтрованный осадок сильно высыхает при хранении и не поддается промыванию.

## 7. Высушивание и прокаливание осадка

Отфильтрованный и промытый осадок еще содержит влагу; обычно его высушивают и прокаливают. Эти операции позволяют получить вещество со строго определенным химическим составом.

*Высушивание осадка.* Осадок высушивают вместе с фильтром. Воронку с осадком накрывают листком влажной фильтровальной бумаги. Ее края плотно прижимают к наружной поверхности воронки, лишнюю бумагу удаляют. Получается бумажная крышечка, плотно сидящая на воронке и защищающая осадок от пыли.

После этого воронку с осадком следует поместить на 20—30 мин в сушильный шкаф, имеющий полки с круглыми отверстиями. В одно из них и вставляют воронку. Температуру в шкафу поддерживают не выше  $90\text{—}105^\circ\text{C}$  — при более сильном нагреве фильтр обугливается и распадается.

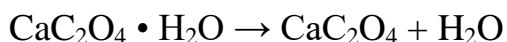
Прокаливают осадки в фарфоровых тиглях различных размеров. Прежде чем приступить к прокаливанию, необходимо узнать массу пустого тигля. Для этого тигель предварительно прокаливают до постоянной массы, т. е. до тех пор, пока масса его перестанет изменяться. Прокаливают тигли в электрической муфельной печи, в тигельной печи или на газовой горелке, но обязательно при тех же температурных условиях, при которых предполагается прокалывать осадок. О температуре прокаливания ориентировочно судят по цвету каления муфельной (тигельной) печи:

Начало темно-красного каления .....	$\sim 525^\circ\text{C}$
Темно-красное каление.....	$\sim 700^\circ\text{C}$
Светло-красное каление.....	$900 - 1000^\circ\text{C}$
Светло-оранжевое каление .....	$\sim 1200^\circ\text{C}$
Белое каление .....	$\sim 1300^\circ\text{C}$

Предназначенный для прокаливания тигель берут тигельными щипцами за край и помещают в муфельную печь. После 25—30 мин прокаливания его вынимают из печи, дают остыть на листе асбеста (или на гранитной плитке) и переносят в эксикатор. Последний закрывают крышкой не сразу, а спустя 1—2 мин; иначе при охлаждении в эксикаторе создается разрежение и крышку будет трудно открыть. Затем эксикатор относят в весовую комнату и оставляют на 15—20 мин, чтобы тигель принял температуру весов.

Взвесив тигель на аналитических весах, его снова прокаливают 15—20 мин, охлаждают в эксикаторе и повторяют взвешивание. Если результат последнего взвешивания будет отличаться от предыдущего не более чем на  $\pm 0,0002$  г, считают, что тигель доведен для постоянной массы, т. е. подготовлен для прокаливания осадка. В противном случае тигель прокаливают, охлаждают и взвешивают еще раз. Результаты всех взвешиваний непременно записывают в лабораторный журнал.

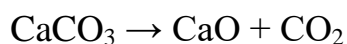
*Прокаливание осадка.* Кристаллизационная, или конституционная вода, которую может содержать даже высушенный осадок, должна быть полностью удалена путем прокаливания. Кроме того, при прокаливании нередко происходит химическое разложение вещества. Например, оксалат кальция  $\text{CaC}_2\text{O}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ , получаемый при осаждении ионов  $\text{Ca}^{2+}$  оксалатом аммония, уже при высушивании теряет кристаллизационную воду:



При слабом прокаливании он выделяет окись углерода и превращается в карбонат кальция:



Наконец, при сильном прокаливании карбонат кальция разлагается с образованием двуокиси углерода и окиси кальция:



По массе окиси кальция и вычисляют результат определения. Температура и продолжительность прокаливания осадков могут быть различны.

В самой технике прокаливания различают два случая.

1. *Прокаливание осадка без отделения фильтра.* Этот способ используют, когда прокаливаемый осадок не взаимодействует с углеродом обуглившегося фильтра. Так, без удаления фильтра прокаливают осадки оксидов  $\text{Al}_2\text{O}_3$ ,  $\text{CaO}$  и некоторые другие.

Фарфоровый тигель, доведенный до постоянной массы, ставят на глянецовую (лучше черную) бумагу. Осторожно извлекают из воронки высушенный фильтр с осадком и, держа над тиглем, свертывают. После этого аккуратно укладывают его в тигель. Если при внимательном осмотре на воронке обнаруживают следы осадка, то тщательно вытирают внутреннюю поверхность ее кусочком беззольного фильтра, который помещают в тот же тигель. Наконец, крупинки осадка, просыпавшиеся на бумагу при свертывании фильтра, также стряхивают в тигель. Затем ставят тигель на

электрическую плитку и осторожно озоляют (сжигают) фильтр. Иногда вместо этого тигель вставляют в фарфоровый треугольник на кольце штатива и нагревают на небольшом пламени горелки. Желательно, чтобы фильтр медленно обуглился и истлел, не вспыхивая, так как горение приводит к потере мельчайших частиц осадка. Если он все-таки загорится, то пламя ни в коем случае не задувают, а только перестают нагревать и ждут, когда горение прекратится.

Закончив озоление фильтра, переносят тигель в муфельную печь и прокаливают 25—30 мин. Охлаждают тигель в эксикаторе, взвешивают и записывают значение его массы в лабораторный журнал. Повторяют прокаливание (15—20 мин), охлаждение и взвешивание до тех пор, пока не будет достигнута постоянная масса тигля с осадком.

2. *Прокаливание осадка с отделением фильтра.* К этому способу прибегают, когда осадок при обугливании фильтра может химически взаимодействовать с углеродом (восстанавливаться). Например, осадок хлорида серебра  $\text{AgCl}$  восстанавливается углеродом до свободного серебра; прокаливать его вместе с фильтром нельзя.

Хорошо высушенный осадок возможно полнее высыпают из фильтра на гляцевую бумагу и накрывают химическим стаканом (или опрокинутой воронкой), чтобы предотвратить потери. Фильтр с оставшимися на нем частицами осадка укладывают в тигель (доведенный до постоянной массы), сжигают и прокаливают. К прокаленному остатку в том же тигле присоединяют ранее отделенный осадок. После этого, как обычно, содержимое тигля прокаливают до постоянной массы.

Если осадок отфильтровывают с помощью стеклянного тигля, то вместо прокаливания прибегают к высушиванию до постоянной массы. Разумеется, фильтрующий тигель должен быть предварительно доведен до постоянной массы при той же температуре.

Если в ходе анализа будет допущена непоправимая ошибка (например, потеряна часть осадка, пролита часть раствора с осадком и т. п.), то определение следует начать снова, не расходуя время на получение заведомо неверного результата.

## **8. Взвешивание**

Взвешивание производят на аналитических весах с точностью до  $10^{-6}$  г. (ВЛР 200)

## **9. Вычисления в гравиметрическом анализе**

Выше уже были рассмотрены некоторые сравнительно простые вычисления, а именно: расчет величины навески и количества осадителя, нахождение относительной ошибки определения. Вычисление результатов анализа также не отличается сложностью.

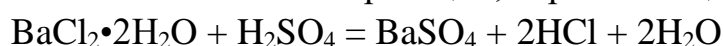
Обычно результаты гравиметрических определений выражают в процентах от исходного количества вещества. Для этого нужно знать величину навески анализируемого вещества, массу полученного осадка и его химическую формулу.

Гравиметрические определения преследуют различные цели. В одних случаях необходимо определить содержание того или иного элемента в химически чистом веществе, например содержание бария в хлориде бария  $\text{BaCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ . В других случаях требуется найти содержание действующего начала в каком-нибудь техническом продукте или вообще в веществе, имеющем примеси. Например, приходится определять содержание хлорида бария  $\text{BaCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  в продажном хлориде бария.

Техника определений в обоих приведенных случаях может оставаться одинаковой, но вычисления при этом будут различны. Рассмотрим ход вычислений на конкретных примерах.

*Пример 1.* Определить содержание чистого  $\text{BaCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  в образце технического хлорида бария. Навеска составляет 0,5956 г. Масса осадка сульфата бария  $\text{BaSO}_4$  после прокаливании равна 0,4646 г.

*Решение:* Определение основано на реакции, протекающей по уравнению



$M=244,30$  г/моль

$M=233,40$  г/моль

Прежде всего вычисляют, какому количеству  $\text{BaCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  соответствует найденное в анализе количество  $\text{BaSO}_4$ :

233,40 г  $\text{BaSO}_4$       получают из      244,30 г  $\text{BaCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$

0,4646 г  $\text{BaSO}_4$       »      »      »      X г  $\text{BaCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$

$$x = (0,4646 \cdot 244,30) / 233,40 = 0,4862 \text{ г } \text{BaCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}.$$

Затем выражают содержание чистого  $\text{BaCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  в процентах от исходной навески технического хлорида бария:

0,5956 г технического продукта      составляют      100 % 0,4862 г

чистого  $\text{BaCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$       »      »      »      x %

$$x = (0,4862 \cdot 100) / 0,5956 = 81,83\%.$$

*Ответ:* технический хлорид бария содержит 81,83% чистого  $\text{BaCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ .

*Пример 2.* Определить содержание бария в образце химически чистого хлорида бария  $\text{BaCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ . Навеска чистого  $\text{BaCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  равна 0,4872 г. Масса осадка сульфата бария  $\text{BaSO}_4$  после прокаливании 0,4644 г.

*Решение.* Сначала вычисляют, сколько бария (атомная масса 137,40)

содержится в полученном осадке сульфата бария: в 233,40 г  $\text{BaSO}_4$

содержится      137,40 г Ba в 0,4644 г  $\text{BaSO}_4$       »      »      »      x

г Ba

$$x = (0,4644 \cdot 137,40) / 233,40 = 0,2733 \text{ г.}$$

Очевидно, что это же количество бария входило до реакции в состав навески  $\text{BaCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ . Поэтому можно составить пропорцию:

$$\begin{array}{llll} 0,4872 \text{ г BaCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O} & \text{составляют} & 100 \% \\ 0,2733 \text{ г Ba} & \gg \gg \gg & x \% \end{array}$$

$$x = (0,2733 \cdot 100) / 0,4872 = 56,09\%$$

*Ответ:* следовательно, хлорид бария  $\text{BaCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  содержит 56.09% бария.

Нередко для вычислений в гравиметрическом анализе используют *факторы пересчета*, называемые также аналитическими или весовыми факторами.

Фактор пересчета (F) представляет собой отношение атомной (или молекулярной) массы определяемого вещества к молекулярной массе вещества, находящегося в осадке:

$F =$	$\frac{\text{Атомная (или молекулярная) масса определяемого вещества}}{\text{Молекулярная масса вещества, находящегося в осадке}}$
-------	--

Фактор пересчета показывает, сколько граммов определяемого вещества содержит 1 г осадка. В конкретных случаях факторы пересчета находят следующим образом:

Определяют	Получают (весовая форма)	Фактор пересчёта
Ba	$\text{BaSO}_4$	$A_{\text{Ba}} / M_{\text{BaSO}_4}$
Fe	$\text{Fe}_2\text{O}_3$	$2A_{\text{Fe}} / M_{\text{Fe}_2\text{O}_3}$
FeO	$\text{Fe}_2\text{O}_3$	$2M_{\text{FeO}} / M_{\text{Fe}_2\text{O}_3}$

При определении бария путем взвешивания в виде сульфата  $\text{BaSO}_4$  фактор пересчета равен:

$$F = A_{\text{Ba}} / M_{\text{BaSO}_4} = 137,40 / 233,40 = 0,5887$$

Пользуясь факторами пересчета, делают вычисления по готовым формулам. Например, чтобы вычислить содержание элемента (или другой составной части) в сложном веществе, используют формулу:

$$\% = (mF/G) \cdot 100,$$

где  $m$  — масса полученного осадка, г;  
 $F$  — фактор пересчета;  
 $G$  — навеска исследуемого вещества, г.

По этой формуле можно рассчитать и процентное содержание бария в хлориде бария  $\text{BaCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ :

$$\text{Ba, \%} = (mF/C) \cdot 100 = [(0,4644 \cdot 0,5887) / 0,4872] \cdot 100 = 56,09 \, \%$$

### Рекомендуемая литература

1. Васильев В.П. «Аналитическая химия» в 2-х книгах. Кн.1 «Титриметрический и гравиметрический методы анализа»: Учебник для студентов вузов, -7-е изд. - М.: Дрофа. 2008г.
2. Васильев В.П. «Аналитическая химия». Лабораторный практикум / Васильев В.П. – М.: Дрофа . 2004г.
3. Васильев В.П. «Аналитическая химия». Сборник вопросов, упражнений и задач / Васильев В.П. – М.: Дрофа . 2004г.
4. Харитонов Ю.А.- Аналитическая химия в 2-х книгах / Харитонов Ю.А. – М.: Высшая школа, 2008г.
5. Алексеев В.Н. Курс качественного химического полумикроанализа: Учебник – : Альянс, 2007г.
6. Саенко О.Е.