

**МЕТОДИЧЕСКИЕ УКАЗАНИЯ
И
ЛАБОРАТОРНЫЙ ПРАКТИКУМ
ПО ХИМИИ**

Вологда – Молочное
2025 год

**Министерство сельского хозяйства Российской Федерации
ФГОУ ВО «Вологодская государственная молочнохозяйственная ака-
демия им. Н.В. Верещагина»**

Кафедра технологии молока и молочных продуктов

**МЕТОДИЧЕСКИЕ УКАЗАНИЯ
И
ЛАБОРАТОРНЫЙ ПРАКТИКУМ
по химии**

Вологда – Молочное
2025 год

УДК 546(071)

ББК 24.1

A-641

Рецензент:

*Заведующий кафедрой технологии молока и молочных продуктов
Вологодской государственной молочногохозяйственной академии
имени Н.В. Верещагина
доцент, кан. техн. наук Т. Ю Бурмагина*

A-641 МЕТОДИЧЕСКИЕ УКАЗАНИЯ. Лабораторный практикум по химии:
Учебно-методическое пособие/ сост. Полянская И.С. – Вологда-
Молочное: ВЦ Вологодской ГМХА, 2025. - 118 с.

В работах, изложенных в лабораторном практикуме, прослеживается сельскохозяйственная направленность. Весь материал максимально приближен к нуждам сельскохозяйственного образования, к области применения неорганических соединений, изучаемых в курсе аналитической химии в ветеринарии, зоотехнии, технологии пищевых производств и агрономии.

В пособии рассматриваются методы анализа неорганических веществ, некоторых биологических объектов (почва, минеральные удобрения, корма сельскохозяйственных животных, молоко, кровь и т.д.)

УДК – 546 (071)

ББК 24.1

© ИЦ ВГМХА, 2025.

ГЛАВА 1.

Техника безопасности при работе в аналитической химической лаборатории

На работу в химико-аналитические лаборатории принимаются лица не моложе 18 лет, прошедшие медицинское освидетельствование для решения вопроса о возможности работы в лаборатории.

Вновь поступающие на работу допускаются к исполнению своих обязанностей только после прохождения вводного инструктажа о соблюдении мер безопасности, инструктажа на рабочем месте и после собеседования по вопросам техники безопасности.

Прохождение инструктажа обязательно для всех принимаемых на работу независимо от их образования, стажа работы и должности, а также для проходящих практику или производственное обучение.

Периодический инструктаж должен проводиться на рабочем месте дважды в год.

При переводе сотрудника на новые виды работ, незнакомые операции, перед работой с новыми веществами, а также в случае нарушения работником правил техники безопасности проводится внеплановый инструктаж.

Виды инструктажей	Причина проведения
Вводный	При приеме на работу.
Первичный	На рабочем месте.
Повторный	На рабочем месте. Периодичность проведения: 1 раз в год; 2 раза в год.
Внеплановый	Изменение инструкций и ППБ; изменение технологического процесса; после возникновения пожара; слабые знания; нарушения ППБ.
Целевой	При проведении определенных видов работ.



Проведение всех видов инструктажа регистрируется в журнале.

Распоряжением по лаборатории в каждом рабочем помещении назначаются ответственные за соблюдение правил техники безопасности, правильное хранение легковоспламеняющихся, взрывоопасных и ядовитых веществ, санитарное состояние помещений, обеспеченность средствами индивидуальной защиты и аптечками первой помощи с необходимым набором медикаментов.

Все работающие в лаборатории должны быть обеспечены необходимой спецодеждой и средствами индивидуальной защиты.

1.1. Средства индивидуальной защиты

При работе в химической лаборатории необходимо надевать халат из хлопчатобумажной ткани.




При выполнении работ, связанных с выделением ядовитых газов и пыли, для защиты органов дыхания следует применять респираторы или противогазы и другие средства защиты.

При работе с едкими и ядовитыми веществами дополнительно применяют фартуки, средства индивидуальной защиты глаз и рук.

Для защиты рук от действия кислот, щелочей, солей, растворителей применяют резиновые перчатки.

На перчатках не должно быть порезов, проколов и других повреждений. Надевая перчатки, следует посыпать их изнутри тальком.

Для защиты глаз применяют очки различных типов, щитки, маски.

Инструктаж по технике безопасности при работе со стеклянной посудой	
<ul style="list-style-type: none">• Будьте внимательны, осторожны при выполнении опытов.• Не держите на рабочем месте предметы, не требующиеся при выполнении задания.• Не пользуйтесь поврежденной стеклянной посудой.• Если разбили сосуд в процессе работы, то осколки со стола сметать только щеткой в совок.• При опускании груза в жидкость не сбрасывайте его резко, т.к. при этом может разбиться сосуд и вы можете пораниться.• Соблюдайте порядок на рабочем месте.	
	

1.2. Пожарная безопасность в лаборатории

Все помещения лаборатории должны соответствовать требованиям пожарной безопасности по ГОСТ 12.1.004-91 и иметь средства пожаротушения по ГОСТ 12.4.009-83.

Лаборатория должна быть оснащена пожарными кранами (не менее одного на этаж) с пожарными рукавами. В каждом рабочем помещении должны быть в наличии огнетушители и песок, а в помещениях с огнеопасными и легковоспламеняющимися веществами - дополнительные средства пожаротушения (п. 5.3.2).



В помещении лаборатории на видном месте должен быть вывешен план эвакуации сотрудников в случае возникновения пожара.

Распоряжением по лаборатории из числа сотрудников назначается группа (3 - 5 человек), которая организует все противопожарные мероприятия, получив инструктаж местной пожарной команды.

Все сотрудники лаборатории должны быть обучены правилам обращения с огне- и взрывоопасными веществами, газовыми приборами, а также должны уметь обращаться с противоголозом, огнетушителем и другими средствами пожаротушения, имеющимися в лаборатории.

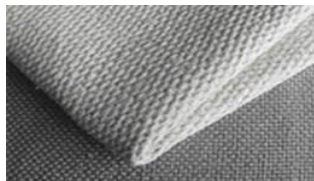
В помещениях лаборатории и в непосредственной близости от них (в коридорах, под лестницами) запрещается хранить горючие материалы и устанавливать предметы, загромождающие проходы и доступ к средствам пожаротушения.

Курить разрешается только в отведенном и оборудованном для этой цели месте.

Курить в помещениях лаборатории строго запрещается!

Без разрешения начальника лаборатории и лица, ответственного за противопожарные мероприятия, запрещается установка лабораторных и нагревательных приборов, пуск их в эксплуатацию, переделка электропроводки.

Все нагревательные приборы должны быть установлены на термоизолирующих подставках (из асбестовых, керамических, и др. негорючих материалов).



Запрещается эксплуатация неисправных лабораторных и нагревательных приборов.

После окончания работы необходимо отключить электроэнергию, газ и воду во всех помещениях.

Каждый сотрудник лаборатории, заметивший пожар, задымление или другие признаки пожара обязан:

- немедленно вызвать пожарную часть по телефону;



- принять меры по ограничению распространения огня и ликвидации пожара;

ВО ВРЕМЯ ПОЖАРА:

- НЕЛЬЗЯ ПАНИКОВАТЬ;
- НЕЛЬЗЯ ОТКРЫВАТЬ ОКНА;
- НЕЛЬЗЯ ТУШИТЬ ВОДОЙ ВКЛЮЧЕННЫЕ В СЕТЬ ЭЛЕКТРОПРИБОРЫ;
- НЕЛЬЗЯ ЛИТЬ ВОДУ НА ЭЛЕКТРИЧЕСКИЕ ПРОВОДА;
- ОЧАГ ВОЗГОРАНИЯ МОЖНО ТУШИТЬ ПОДРУЧНЫМИ СРЕДСТВАМИ;
- ЛЕГКОВОСПЛМЕНЯЮЩИЕ ЖИДКОСТИ ТУШАТ МОКРОЙ ПЛОТНОЙ ТКАНЬЮ, ОГнетушителем, ПЕСКОМ, ЗЕМЛЕЙ;

- поставить в известность начальника лаборатории, который в свою очередь должен известить всех, и принять меры к их эвакуации людей и ликвидации пожара.

1.3. Электробезопасность в лабораториях

Все помещения лаборатории должны соответствовать требованиям электробезопасности при работе с электроустановками по ГОСТ 12.1.019-79.

Все электрооборудование с напряжением свыше 36 В, а также оборудование и механизмы, которые могут оказаться под напряжением, должны быть надежно заземлены.



Для отключения электросетей на вводах должны быть рубильники или другие доступные устройства. Отключение всей сети, за исключением дежурного освещения, производится общим рубильником.

В целях предотвращения электротравматизма запрещается:

- работать на неисправных электрических приборах и установках;
- перегружать электросеть;
- переносить и оставлять без надзора включенные электроприборы;
- работать вблизи открытых частей электроустановок, прикасаться к ним;
- загромождать подходы к электрическим устройствам.

Обо всех обнаруженных дефектах в изоляции проводов, неисправности рубильников, штепсельных вилок, розеток, а также заземления и ограждений следует немедленно сообщить электрику.

В случае перерыва в подаче электроэнергии электроприборы должны быть немедленно выключены.

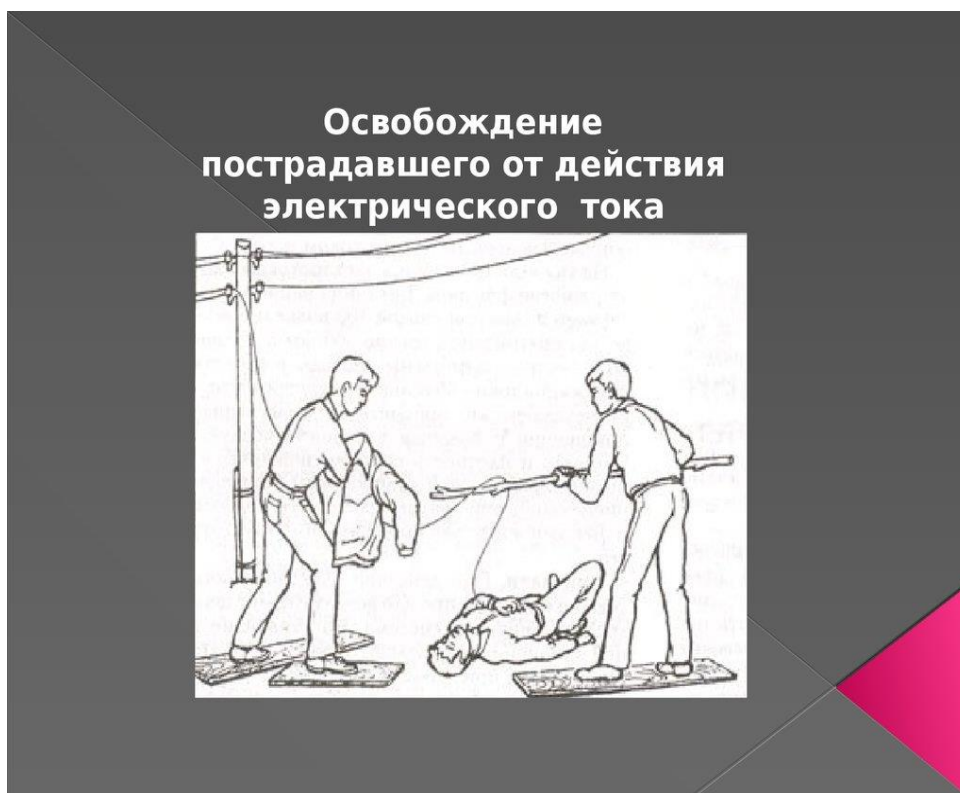
Запрещается использование в пределах одного рабочего места электроприборов класса "0" и заземленного электрооборудования.

Категорически запрещается прикасаться к корпусу поврежденного прибора или токоведущим частям с нарушенной изоляцией и одновременно к заземленному оборудованию (другой прибор с исправным заземлением, водопроводные трубы, отопительные батареи), либо прикасаться к поврежденному прибору, стоя на влажном полу.

При поражении электрическим током необходимо как можно быстрее освободить пострадавшего от действия электрического тока, отключив электроприбор, которого касается пострадавший. Отключение производится с помощью выключателя или рубильника.

При невозможности быстрого отключения электроприбора необходимо освободить пострадавшего от токоведущих частей деревянным или другим не проводящим ток предметом источник поражения.

Во всех случаях поражения электрическим током необходимо вызвать врача.



1.4. Хранение химических реактивов в лаборатории

В рабочих помещениях допускается хранить нелетучие, непожароопасные и малотоксичные твердые вещества и водные растворы, разбавленные кислоты и щелочи, в количествах, необходимых для анализов.

Концентрированные кислоты в объеме не более 2 куб. дм хранятся в стеклянной посуде с притертыми стеклянными крышками или пластмассовыми пробками в эксикаторе или стеклянной емкости с крышкой в вытяжном шкафу. Для лучшей герметичности надевают резиновые колпачки.

Концентрированные растворы щелочей хранят только в вытяжном шкафу, отдельно от кислот, в полиэтиленовой таре. Вместе со щелочами хранится аммиак.

Хранение легковоспламеняющихся жидкостей (ЛВЖ) допускается в толстостенных, снабженных герметичными пробками бутылках, вместимостью не более 1 куб. дм, особо опасные ЛВЖ - в объеме не более суточной потребности (таблица 1). Бутылки с ЛВЖ помещают в специальные металлические ящики вдали от источников тепла и окислителей (хлоратов, нитратов, азотной кислоты, перекиси водорода, перманганатов).



Таблица 1 – Предельно-допустимые объемы (ЛВЖ), разрешенные к хранению в рабочих помещениях

Вещество	Объем, куб. дм	Вещество	Объем, куб. дм
Ацетон	0,5	Ксилол	5,0
Бензин	0,3	Сероуглерод	0,15
Бутанол	5,0	Толуол	2,0
Гексан	0,3	Уксусная кислота	5,0
Дихлорэтан	3,0	Циклогексан	5,0
Диэтиловый эфир	0,2	Этанол	2,0
Керосин	5,0	Этилацетат	1,0



Четыреххлористый углерод и хлороформ хранят в нижнем отделении вытяжного шкафа.

Склянки с концентрированным бромом хранят в коробке или полиэтиленовой банке с листовым асбестом в закрывающемся сейфе. Бромная вода хранится в склянках с колпачками, за неимением последних допускается хранение в эксикаторе с притертой крышкой в вытяжном шкафу.

Органические вещества с резким раздражающим запахом (пиридин, изоамиловый спирт и др.) хранятся в склянках, хорошо закрытых пробками с резиновыми колпачками.

Металлическая ртуть и другие ядовитые вещества хранятся в запирающихся шкафах (сейфах) в строгом соответствии с инструкциями по их хранению.

Едкие вещества (железо треххлористое, йод, триэтаноламин, валериановая, пропионовая и др. органические кислоты) хранятся в стеклянной посуде с притертыми пробками в металлическом ящике под вытяжным шкафом. Для лучшей герметичности на пробки надевают резиновые колпачки.

Реактивы, разлагающиеся или изменяющие свои свойства под действием света (например, фосфорную и азотную кислоты, диэтиловый эфир, пероксиды, соли серебра), хранят в склянках из темного или желтого стекла.




Для учебной лаборатории достаточно степени чистоты реактивов «ч» или «чда». Для научных исследований - «хч». Чистота реактивов «ос. ч» и «пищевой» необходима для использования в составе продуктов питания.

Группы химических реактивов по степени чистоты

Классификация реактивов по степен

Квалификация	Обозначение	Содержание примесей, %	
Чистый	«ч»	2	Химическое производство
Чистый для анализа	«чда»	1—2	Анализ химических веществ
Химически чистый	«хч»	$1 \cdot 10^{-4} - 1$	Научные исследования
Особо чистый	«ос. ч»	Менее $1 \cdot 10^{-4}$	Производство полупроводниковых материалов



1.5. Правила хранения пожароопасных реактивов

К пожароопасным относятся огнеопасные, самовоспламеняющиеся (Приложение 4) и взрывоопасные (Приложение 5) вещества.

Запасы пожароопасных реактивов должны храниться в изолированных, хорошо вентилируемых помещениях вдали от отопительных приборов и прямых лучей солнца.

Помещения для хранения пожароопасных веществ должны быть оснащены противопожарными средствами: порошковыми огнетушителями, сухим песком, лопатами, ведрами, листовым асбестом, кошмой, суконными одеялами и рукавицами.

Тушение пожара водой и воздушно-механической пеной недопустимо!

В местах хранения пожароопасных реактивов запрещено размещать посторонние предметы и мебель, загромождающие доступ к средствам пожаротушения.

Хранение пожаро- и взрывоопасных веществ допускается в строго соответствующей таре, имеющей этикетки с точным наименованием вещества и надписью: "Огнеопасно", «Легковоспламеняющаяся жидкость», ("Взрывоопасно").



Совместное хранение в одном помещении самовоспламеняющихся, огнеопасных и взрывоопасных веществ не допускается. При отсутствии отдельных помещений допускается хранение небольших количеств (10 - 15 г) вышеназванных веществ в одном помещении, но в отдельных, плотно закрывающихся железных шкафах.

Не разрешается также совместно хранить вещества, которые способны при своем взаимодействии вызывать образование пламени или выделять большое количество тепла. Так, щелочные металлы и белый фосфор нельзя хранить с элементарными бромом и йодом, сильные окислители (бертолетову соль, марганцевокислый калий, перекиси) - с восстановителями (углем, серой, крахмалом, фосфором) и т.п.

Группы хранения химических реактивов:

- **1 группа - взрывоопасные вещества – в Типовых перечнях отсутствуют;**
- **2 группа – при взаимодействии с водой, выделяющие легковоспламеняющиеся газы;**
- **3 группа – самовоспламеняющиеся при неправильном хранении - в Типовых перечнях отсутствуют;**
- **4 группа – легковоспламеняющиеся жидкости;**
- **5 группа – легковоспламеняющиеся твердые вещества;**
- **6 группа – огнеопасные реактивы (окислители);**
- **7 группа – физиологически активные вещества;**
- **8 группа - малоопасные и практически безопасные вещества.**

В учебной лаборатории не допускается использование химических реактивов 1 группы.

Реактивы 2-ой и 5-ой групп хранятся в лаборантской в шкафу под замком.

Реактивы 6-ой группы также в лаборантской в шкафу под замком, но отдельно от реактивов 4-ой и 5-ой групп.

Реактивы 7-ой группы хранятся отдельно в сейфе.

Реактивы 8-ой группы разрешается размещать рядом с реактивами 2-ой, 5-ой и 6-ой групп, или на полках обычного шкафа.

В шкафах должна быть опись реактивов.

Не допускается хранение реактива без этикетки.

Обязательными являются:

красная этикетка «ОГНЕОПАСНО» или

желтая этикетка «ЯД»

голубая этикетка «ВЗРЫВООПАСНО»

зелёная этикетка «БЕРЕЧЬ ОТ ВОДЫ»

при наличии у реактива соответствующих свойств.

На этикетках арабской цифрой проставляется номер группы хранения вещества.

1.6. Правила безопасной работы с химическими веществами

При работе в химической лаборатории необходимо соблюдать требования техники безопасности по ГОСТ 12.1.007-76 "Вредные вещества. Классификация и общие требования безопасности".

При работе с химическими реактивами в лаборатории должно находиться не менее двух сотрудников.

Приступая к работе, сотрудники обязаны осмотреть и привести в порядок свое рабочее место, освободить его от ненужных для работы предметов.

Перед работой необходимо проверить исправность оборудования, рубильников, наличие заземления и пр.

Работа с едкими и ядовитыми веществами, а также с органическими растворителями проводится только в вытяжных шкафах.

Запрещается набирать реактивы в пипетки ртом, для этой цели следует использовать резиновую грушу или другие устройства.





При определении запаха химических веществ следует нюхать осторожно, направляя к себе пары или газы движением руки.

Работы, при которых возможно повышение давления, перегрев стеклянного прибора или его поломка с разбрызгиванием горячих или едких продуктов, также выполняются в вытяжных шкафах. Работающий должен надеть защитные очки (маску), перчатки и фартук.

При работах в вытяжном шкафу створки шкафа следует поднимать на высоту не более 20 - 30 см так, чтобы в шкафу находились только руки, а наблюдение за ходом процесса вести через стекла шкафа.



При работе с химическими реактивами необходимо включать и выключать вытяжную вентиляцию не менее чем за 30 минут до начала и после окончания работ.

Смешивание или разбавление химических веществ, сопровождающееся выделением тепла, следует проводить в термостойкой или фарфоровой посуде.

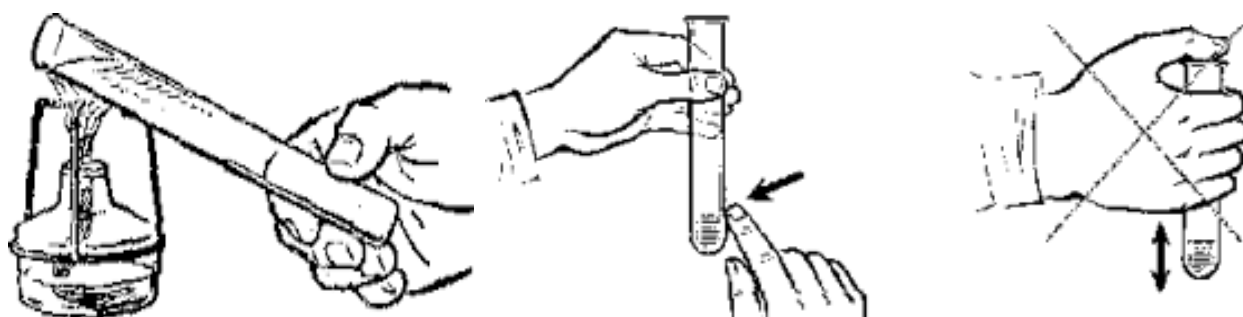


При упаривании в стаканах растворов следует тщательно перемешивать их, так как нижний и верхний слои растворов имеют различную плотность, вследствие чего может произойти выбрасывание жидкости.

Во избежание ожогов, поражений от брызг и выбросов нельзя наклоняться над посудой, в которой кипит какая-либо жидкость.

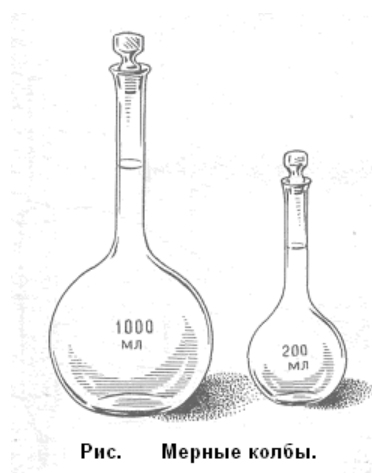
Нагревание посуды из обычного стекла на открытом огне без асбестированной сетки запрещено.

При нагревании жидкости в пробирке держать ее следует отверстием в сторону от себя и от остальных сотрудников. Набирать следует не более трети пробирки, а перемешивать содержимое (а), слегка постукивая по ней пальцем (б).



Ни при каких обстоятельствах нельзя допускать нагревание жидкостей в колбах или приборах, не сообщаемых с атмосферой.

Нагретый сосуд нельзя закрывать притертой пробкой до тех пор, пока он не охладится до температуры окружающей среды.



1.7. Работа с кислотами и щелочами

Работа с концентрированными кислотами и щелочами проводится только в вытяжном шкафу и с использованием защитных средств (перчаток, щитков для лица). При работе с дымящей азотной кислотой с удельной плотностью 1,51 - 1,52 г/куб. см, а также с олеумом следует надевать также резиновый фартук.

Используемые для работы концентрированные азотная, серная, соляная кислоты должны храниться в вытяжном шкафу в стеклянной посуде емкостью не более 2 куб. дм. В местах хранения кислот недопустимо нахождение легковоспламеняющихся веществ.

Разбавленные растворы кислот (за исключением плавиковой) также хранят в стеклянной посуде, а щелочей - в полиэтиленовой таре.

Работа с плавиковой кислотой требует особой осторожности и проводится обязательно в вытяжном шкафу. Хранить плавиковую кислоту необходимо в полиэтиленовой таре.

Переносить бутылки с кислотами разрешается вдвоем и только в корзинах, промежутки в которых заполнены стружкой или соломой. Более мелкие емкости с концентрированными кислотами и щелочами следует переносить в таре, предохраняющей от ожогов (специальные ящики с ручкой).

Концентрированные кислоты, щелочи и другие едкие жидкости следует переливать при помощи специальных сифонов с грушей или других нагнетательных средств.

Для приготовления растворов серной, азотной и других кислот их необходимо приливать в воду тонкой струей при непрерывном помешивании. Для этого используют термостойкую посуду, так как процесс растворения сопровождается сильным разогреванием.

Приливать воду в кислоты запрещается!



В случае попадания кислоты на кожу пораженное место следует немедленно промыть в течение 10 - 15 минут быстroteкущей струей воды, а затем нейтрализовать 2 - 5% раствором карбоната натрия.

Пролитую кислоту следует засыпать песком. После уборки песка место, где была разлита кислота, посыпают известью или содой, а затем промывают водой.



Пролитые концентрированные растворы едкого натра, едкого калия и аммиака можно засыпать как песком, так и древесными опилками, а после их удаления обработать место слабым раствором уксусной кислоты.

Использованную химическую посуду и приборы, содержащие кислоты, щелочи и другие едкие вещества, перед сдачей на мойку необходимо освободить от остатков и обязательно ополоснуть водопроводной водой.

1.8. Работа с твердыми веществами

Все сухие реактивы необходимо брать фарфоровыми ложками, шпателями.

Брать реактивы незащищенными руками запрещается!

При взвешивании твердых веществ всегда надо пользоваться какой-либо тарой (бюксом, химическим стаканчиком, часовым стеклом). Недопустимо насыпать вещества непосредственно на чашку весов.



Работы с ядовитыми и вредными твердыми веществами следует проводить только в вытяжном шкафу и со всеми мерами предосторожности.

Необходимо проявлять осторожность при смешивании твердых веществ (особенно органических), т.к. образующаяся пыль может быть взрывчатой. Запрещается смешивать сухие реактивы вблизи включенных электронагревательных приборов.

Работу с порошкообразными веществами для предотвращения их распыления нужно проводить в таких местах, где нет сквозняков или сильного движения воздуха.

Просыпавшийся на стол реактив нельзя всыпать обратно в ту же банку, где он хранится.

Работы с щелочными металлами следует проводить в вытяжном шкафу на чистом и сухом месте, применяя минимальные их количества и пользуясь защитными очками и резиновыми перчатками.

Во избежание воспламенения щелочных металлов нельзя допускать попадания на них воды.

С пожароопасными реактивами следует работать вдали от огня и работающих нагревательных приборов.

ГЛАВА 2.

Первая помощь при несчастных случаях в лаборатории

О несчастном случае пострадавший или очевидец обязан немедленно поставить в известность преподавателя, начальника лаборатории, который должен организовать первую помощь пострадавшему и вызвать врача.

При работе в химической лаборатории наиболее вероятны следующие виды повреждений:

- отравления; ранения; ожоги.

Вещества, вызывающие *отравления* и средства первой помощи при различных отравлениях представлены в таблице 2.

Таблица 2 – Первая помощь при отравлениях

Отравляющие вещества	Первая помощь
<i>ЖИДКИЕ И ТВЕРДЫЕ</i>	
Альдегиды	Дать выпить стакан 0,2%-ного раствора аммиака, а через несколько минут - стакан молока
Аммиака раствор	Давать пить слабый раствор уксусной кислоты или лимонный сок. Вызвать рвоту. Дать растительное масло, молоко или яичный белок
Бария соли	Вызвать рвоту. Дать слабительное - серноокислый магний или серноокислый натрий
Бензол	При отравлении через пищевод вызвать рвоту. Дать слабительное, сделать искусственное дыхание и вдыхать кислород. Дать кофе
Йод	Вызвать рвоту. Дать 1%-ный раствор серноватисто-кислого натрия, крахмальный клейстер, молоко
Марганцевой кислоты соли (перманганаты)	Дать воду. Вызвать рвоту. Дать молоко, яичный белок или крахмальный клейстер
Медь и ее соли	Промывание желудка раствором $KMnO_4$ (1 г на 1 куб. дм воды), внутрь 1%-ный раствор этой же соли по столовой ложке в течение 5 минут, солевое слабительное. Избегать жирного и кислого
Минеральные кислоты	При отравлении через пищевод полоскать рот водой и 5%-ным раствором двууглекислого натрия. Дать молоко и взвесь оксида магния (10 г оксида магния в 150 куб. см воды) или известковую воду и растительное масло
Мышьяк и его	Вызвать рвоту. Дать слабительное (серноокислый

соединения, сурьма	магний), после чего в 300 куб. см воды растворить 100 г сернокислого окисного железа, добавить 20 г оксида магния, смесь сильно взбалтывать и давать пострадавшему по одной чайной ложке через 10 - 15 минут по прекращении рвоты
Нитросоединения	Вызвать рвоту. Дать слабительное. Совершенно недопустимо давать спирт, жиры или растительное масло
Олова соединения	Вызвать рвоту. Дать взвесь оксида магния в воде, растительное масло
Пиридин	Дать чай или кофе в большом количестве. Сделать искусственное дыхание
Ртуты соединения	Дать смесь состава: 1 г фосфорновато-кислого натрия, 5 куб. см 3%-ной перекиси водорода и 10 куб. см воды, считая, что указанные количества берутся на каждые 0,1 г хлорной ртути, попавшей в желудок
Свинец и его соединения	Дать большое количество 10%-ного раствора сернокислого магния. Тепло на живот. Клизмы (соленая, масляная)
Серебра соединения	Дать большое количество 10%-ного раствора поваренной соли
Спирты, этиловый эфир, снотворное, хлороформ и другие наркотические вещества	Дать 0,03 г фенамина или 0,1 г коразола, или 30 капель кордиамина, или 0,5 г бромистой камфоры. После этого дать крепкий чай или кофе. При необходимости делать искусственное дыхание и давать вдыхать кислород
Фенол	Вызвать рвоту. Дать известковую воду или взвесь оксида магния (15 г оксида магния на 100 куб. см воды, всего следует дать 500 куб. см по одной столовой ложке через каждые 5 минут), или разбавленный раствор $KMnO_4$ (1:400). В тяжелых случаях дают 5% р-р серноватисто-кислого натрия и кислород для вдыхания
Фосфора соединения	При отравлении через пищевод - частые промывания желудка 0,2% р-ром $KMnO_4$. Далее 2 - 3 раза каждые полчаса - 1% р-р сернокислой меди (по 0,1 г на прием). Клизмы. Щелочное питье (2% р-р двууглекислого натрия)
Фтористый натрий	Дать известковую воду или 2%-ный раствор хлористого кальция
Цианисто-	При отравлении через пищевод дать 1% р-р

водородная (синильная) кислота и ее соли	серноватисто-кислого натрия или 0,025% р-р $KMnO_4$, содержащий двууглекислый натрий. Вызвать рвоту. Немедленно дать вдыхать с ваты амилнитрит (накапать на вату 10 капель). Если улучшения нет, сделать искусственное дыхание с обильным применением кислорода
Цинка соединения	Вызвать рвоту. Дать сырое яйцо в молоке
Щавелевая кислота	Вызвать рвоту. Дать известковую воду, касторовое масло
<i>ГАЗООБРАЗНЫЕ</i>	
Азотной кислоты пары (оксиды азота)	Абсолютный Чистый воздух, покой. При потере сознания - искусственное дыхание покой. Вдыхать кислород. Дать 2 г норсульфазола
Аммиак, ацетон	Чистый воздух, покой. При потере сознания - искусственное дыхание
Бензола пары	Свежий воздух, избегать охлаждения. Вдыхание кислорода
Брома пары	Вдыхание 3 - 5%-ной газовой смеси, содержащей аммиак, промывание глаз, рта и носа раствором двууглекислого натрия (питьевая сода). Покой, вдыхание кислорода
Йода пары	Вдыхать водяные пары с примесью аммиака, глаза промыть 1%-ным раствором серноватисто-кислого натрия
Оксиды углерода, ацетилен	Свежий воздух. Не допускать охлаждения тела. Если дыхание слабое или прерывистое, дать кислород. Если дыхание остановилось, делать искусственное дыхание в сочетании с кислородом
Плавиковой кислоты пары	Вдыхание аммиака, чистый воздух, покой
Ртути пары	Немедленно дать три сырых яйца в молоке (около 1 л), вызвать рвоту. Касторовое масло
Свинца соединения, пары	Немедленно отправить в больницу
Сернистый газ	Промывание носа и полоскание полости рта 2%-ным раствором двууглекислого натрия. Покой
Серной кислоты пары	Свежий воздух. Ингаляция содовым раствором. Теплое молоко с содой или "Боржоми"
Сероводород	Чистый воздух. В тяжелых случаях искусственное дыхание, кислород
Соляной кислоты	Свежий воздух. Ингаляция кислородом, полоскание

пары	горла 2% р-ром соды
Фенола пары	Чистый воздух, покой
Фосфора пары	Дать 200 куб. см 0,2% р-ра сернокислой меди. Совершенно недопустимо давать жиры и растительное масло
Хлор	Покой даже при умеренном отравлении, вдыхание кислорода. При отравлении через пищевод промыть полость рта 3% р-ром двууглекислого натрия и взвесью оксида магния в воде. Дать молоко и взвесью 10 г оксида магния в 150 куб. см воды

Первая помощь при ранениях

При ранениях (порезах) необходимо в первую очередь удалить из раны осколки, остановить кровотечение, промыть рану 2%-ным раствором перманганата калия или спиртом и забинтовать. В случае загрязнения раны ее следует обработать перексидом водорода. При обильном кровотечении из раны на конечности необходимо выше раны наложить давящую повязку, кровотечение из ран на других частях тела останавливают тугим перевязыванием раны стерильной марлей. При сильном кровотечении необходимо вызвать врача.

Ожоги делятся на термические и химические.

Причиной термических ожогов могут быть прикосновение незащищенными руками к раскаленным или сильно нагретым предметам лабораторного оборудования, воспламенение легковоспламеняющихся или горючих жидкостей.

Химические ожоги возникают от действия на кожу различных химических веществ, главным образом кислот и щелочей.

Виды ожогов и средства первой помощи представлены в таблице 3.

Таблица 3 – Первая помощь при ожогах

Ожоги	Первая помощь
ТЕРМИЧЕСКИЕ	
Первой степени (краснота)	Обожженное место присыпать двууглекислым натрием, крахмалом или тальком. Наложить вату, смоченную этиловым спиртом. Повторять смачивание.
Второй степени (пузыри)	Обработать 3 - 5%-ным раствором марганцовокислого калия, соды или 5%-ным раствором таннина. Смачивание этиловым спиртом.
Третьей степени (разрушение тканей)	Покрывать рану стерильной повязкой, срочно вызвать врача

ХИМИЧЕСКИЕ	
Кислотами, хлороформом	Промыть ожог большим количеством воды, затем 5%-ным раствором бикарбоната натрия или 2%-ным раствором соды.
Щелочами	Промыть обильно водой, затем 2%-ным раствором уксусной кислоты
Бромом	Быстро смыть несколькими порциями этилового спирта, смазать пораженное место мазью от ожогов.
Ожоги глаз	Промыть глаза большим количеством проточной воды. При ожоге кислотами промывание производить 3%-ным раствором бикарбоната натрия, при ожоге щелочами - 2%-ным раствором борной кислоты

ГЛАВА 3.

Элементы качественного анализа

3.1. Качественные реакции, их чувствительность и селективность. Способы выполнения

Аналитическая химия как наука о методах химического анализа делится на качественный и количественный анализ, с помощью которых можно судить о качественном составе вещества и установить количественные соотношения элементов и химических соединений данного вещества.

Количественный анализ большей частью основывается на превращении анализируемого вещества в какое-нибудь новое соединение, обладающие характерными свойствами: цветом, определенным физическим состоянием, структурой, специфическим запахом и т.д. Химические превращения, происходящие при этом, называются **качественными аналитическими реакциями**, а вещества, вызывающие это превращение – **реактивами** (реагентами).

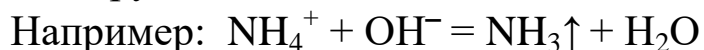
Аналитические реакции могут выполняться «сухим» и «мокрым» методами. В «сухом» методе исследуемое вещество берут в твердом состоянии и реакцию проводят при нагревании. К реакциям, выполняемым «сухим» методом, относятся реакции окрашивания пламени. Соли натрия окрашивают пламя в желтый цвет, калия – в фиолетовый, стронция – в карминово-красный,

бария – в зеленый. К реакциям «сухим» методом относятся реакции получения различных «перлов», получаемых при сплавлении буры ($\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7 \cdot 10 \text{H}_2\text{O}$) с солями некоторых металлов.

В «мокром» методе анализа используют растворы исследуемых веществ и реагентов.

Аналитические реакции делятся на групповые, специфические и избирательные (селективные). Реакции, которые дают одинаковый внешний эффект с несколькими ионами, называются **групповыми**. Например: раствором соляной кислоты можно осадить из раствора ионы Cu^+ , Au^+ , Ag^+ , Pb^{2+} , Hg_2^{2+} .

Специфической реакцией на определенный ион называется такая реакция, которая позволяет обнаружить данный ион в присутствии других ионов.



Избирательные (селективные) реакции с определенным внешним эффектом протекают с двумя ионами. Например: диметилглиоксим (реактив Чугаева) только с катионами Ni^{2+} и Fe^{2+} образует осадок розового цвета.

Применяя специфические реакции анализа, можно проводить «дробный метод», т.е. в отдельных порциях анализируемого раствора можно открывать отдельный ион.

При отсутствии специфических реакций используется систематический ход анализа, т.е. ион открывают в определенной последовательности, удаляя из раствора «мешающие» ионы.

3.2. Сульфидная классификация катионов

Все катионы делятся на пять аналитических групп. В качестве групповых реактивов используют хлороводородную кислоту, сероводород, сульфид и карбонат аммония.

I аналитическая группа: NH_4^+ , K^+ , Na^+ , Mg^{2+} .

Группового реагента, способного одновременно осадить все ионы этой группы при совместном их присутствии в растворе, нет.

II аналитическая группа: Ba^{2+} , Ca^{2+} , Sr^{2+}

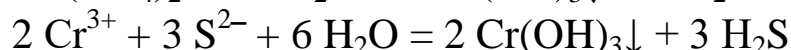
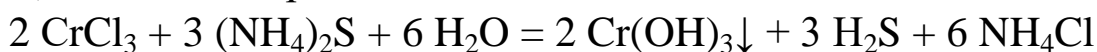
Катионы второй группы осаждаются $(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$ в виде нерастворимых в воде карбонатов. $\text{Ba}^{2+} + \text{CO}_3^{2-} = \text{BaCO}_3\downarrow$

В отличии от катионов III и IV групп Ca^{2+} , Ba^{2+} , Sr^{2+} не осаждаются $(\text{NH}_4)_2\text{S}$ или H_2S в виде сульфидов.

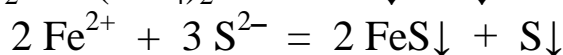
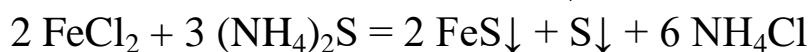
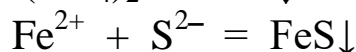
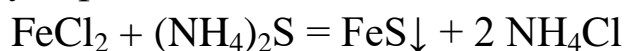
III аналитическая группа: Al^{3+} , Cr^{3+} , Mn^{2+} , Fe^{2+} , Fe^{3+} , Co^{2+} , Ni^{2+} , Zn^{2+} – осаждаются из нейтральных или слабощелочных растворов $(\text{NH}_4)_2\text{S}$ в виде сульфидов или гидроксидов.

Катионы III аналитической группы делятся на две подгруппы.

1 подгруппа: Al^{3+} , Cr^{3+} – осаждаются групповым реагентом $(\text{NH}_4)_2\text{S}$ в виде гидроксидов:



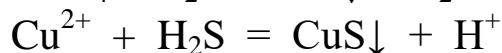
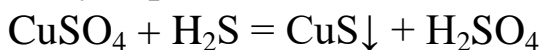
2 подгруппа: Mn^{2+} , Fe^{2+} , Fe^{3+} , Co^{2+} , Ni^{2+} , Zn^{2+} – осаждаются $(\text{NH}_4)_2\text{S}$ в виде сульфидов:



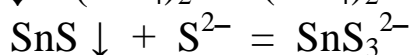
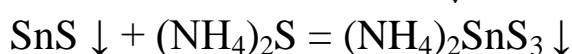
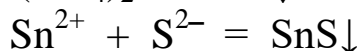
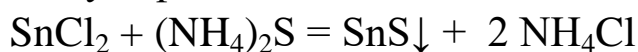
Катионы IV аналитической группы: Hg^{2+} , Cu^{2+} , Bi^{3+} , Cd^{2+} , Sn^{2+} , Sn^{4+} , As^{3+} , As^{5+} , Sb^{3+} , Sb^{5+} – осаждаются из кислых растворов сероводорода в виде сульфидов и полисульфидов.

Подразделяются на две подгруппы:

1 подгруппа: Hg^{2+} , Cu^{2+} , Bi^{3+} , Cd^{2+} – сульфиды этих катионов нерастворимы в полисульфидах аммония:

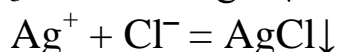
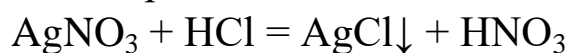


2 подгруппа: Sn^{2+} , Sn^{4+} , As^{3+} , As^{5+} , Sb^{3+} , Sb^{5+} – сульфиды растворимы в полисульфидах аммония:



Катионы IV аналитической группы: Ag^+ , Cu^+ , Au^+ , Pb^{2+} ,

$[\text{Hg}_2]^{2+}$ – осаждаются хлороводородной кислотой в виде нерастворимых в кислотах хлоридов:



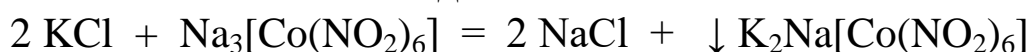
3.3. Первая аналитическая группа катионов



Большинство солей катионов I группы хорошо растворимы в воде, поэтому группового реагента, осаждающего все три катиона данной группы, нет.

3.3.1. Реакции катиона K^+

а). Гексанитрокобальтат (III) натрия $\text{Na}_3[\text{Co}(\text{NO}_2)_6]$ дает с катионом K^+ желтый осадок комплексной соли кобальта:



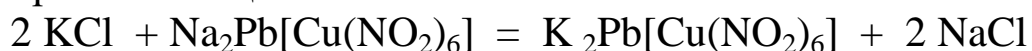
К капле раствора соли калия прибавьте 1-2 капли раствора реактива. Образуется осадок ярко-желтого цвета, растворимый в сильных кислотах. Присутствие щелочей мешает реакции, т.к. щелочи, разлагая реактив, образуют темно-бурый осадок $\text{Co}(\text{OH})_3$. Реакция более чувствительна, чем первая (предельное разбавление 1:13000)

Следует иметь в виду, что гексанитрокобальтат (III) натрия сравнительно быстро разлагается и бурая окраска переходит в розовую, поэтому гексанитрокобальтат (III) натрия необходимо брать свежеприготовленный.

Катион NH_4^+ с реактивом образует такой же осадок.

Сделайте вывод об условиях открытия катиона K^+ этим реактивом.

б). Микрокристаллоскопическая реакция. Гексанитрокупрат(II) натрия свинца $\text{Na}_2\text{Pb}[\text{Cu}(\text{NO}_2)_6]$ с катионом K^+ образует кубические или прямоугольные кристаллы черного или (реже) коричневого цвета:



Каплю раствора соли калия поместить на предметное стекло ближе к краю и выпарить на электроплитке до появления белой каемочки по краю капли. Остудить, затем обработать каплю реактивом $\text{Na}_2\text{Pb}[\text{Cu}(\text{NO}_2)_6]$.

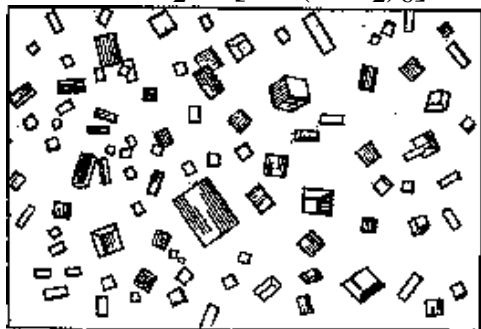


Рис. 5.

Рассмотреть под микроскопом образовавшиеся кристаллы кубической или прямоугольной формы черного или (реже) коричневого цвета. (Предельное разбавление 1:6600). (Рис. 5.)

Реакция проводится при $\text{pH} = 6 - 7$.

Открытию катиона K^+ мешают ионы NH_4^+ , т.к. они образуют с реактивом черные кристаллы (квадраты и прямоугольники).

3.3.2. Реакции катиона Na^+

а). Микрорисаллоскопическая реакция. Ацетат цинкуранил $\text{ZnUO}_2(\text{CH}_3\text{COO})_4$.

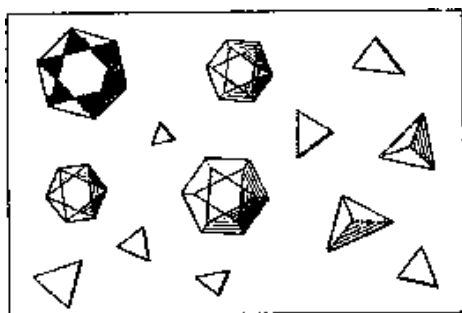


Рис. 6.

Каплю раствора соли натрия поместить на предметное стекло ближе к краю и выпарить на электроплитке до появления белой каемочки по краю капли. Остудить, затем обработать каплю реактивом $\text{ZnUO}_2(\text{CH}_3\text{COO})_4$.

Рассмотреть под микроскопом образовавшиеся кристаллы правильной тетраэдрической или октаэдрической формы ацетата натрий-цинк-уранила. (Рис. 6.)

Мешающих катионов нет.

Среда раствора должна быть нейтральной или слабокислой.

3.3.3. Реакции катиона NH_4^+

а). Щелочи NaOH , KOH (газовая камера) разлагают соли аммония с выделением газообразного аммиака:



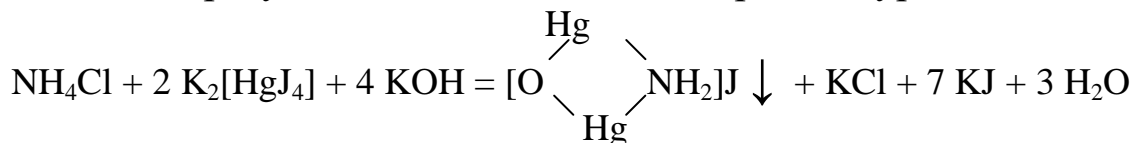
На середину предметного стекла прикрепите красную лакмусовую бумажку, смоченную дистиллированной водой. В тигель поместите 3-4 капли раствора соли аммония и туда же 3-4 капли раствора NaOH с массовой долей 25%, и быстро закройте тигель предметным стеклом так, чтобы красная лакмусовая бумажка оказалась внутри тигля. Красная лакмусовая бумажка синееет.

Мешающих катионов нет.

Реакцию следует проводить при $\text{pH} > 9$.

При отсутствии лакмусовой бумажки можно применять фенолфталеиновую бумажку, которая краснеет в присутствии NH_4^+ .

б). Реактив Несслера (смесь комплексной соли $\text{K}_2[\text{HgJ}_4]$ и KOH) образует с катионом аммония красно-бурый осадок:



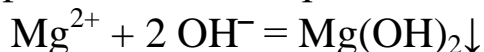
К капле разбавленного раствора соли аммония на предметном стекле добавьте 1 – 2 капли реактива Несслера. Наблюдайте выпадение осадка.

Реакция очень чувствительна.

При выполнении опыта необходимо брать избыток реактива Несслера, так как осадок растворим в солях аммония.

3.3.4. Реакции катиона Mg^{2+}

а). Щелочи NaOH, KOH образуют с растворами солей магния белый аморфный осадок гидроксида магния:



К 2 – 3 каплям раствора соли магния прибавьте столько же раствора щелочи. Обратите внимание на характер осадка $\text{Mg}(\text{OH})_2$.

б). Магnezон, имеющий красно-фиолетовую окраску в щелочной среде, адсорбируясь гидроксидом магния, окрашивает его в синий цвет. К 2 каплям раствора соли магния прибавьте 2 капли щелочного раствора магнезона. Наблюдайте образование синего осадка. Если образуется желтая окраска, добавьте 1 – 2 капли щелочи. Соли аммония мешают обнаружению Mg^{2+} этим реактивом.

3.3.5. Систематический ход анализа смеси катионов первой группы

Обнаружение катиона NH_4^+ : можно открыть в присутствии катионов K^+ и Na^+ реактивом Несслера или реакцией с гидроксидом натрия (газовая камера).

Обнаружение катиона Mg^{2+} : можно открыть магниезоном.

Обнаружение катиона Na^+ : можно открыть в присутствии катионов K^+ и NH_4^+ микрокристаллоскопической реакцией цинкуранилацетатом $\text{ZnUO}_2(\text{CH}_3\text{COO})_4$.

Следовательно, катионы NH_4^+ , Mg^{2+} и Na^+ можно открыть в отдельных пробах анализируемого раствора в присутствии катиона калия K^+ .

Удаление катиона NH_4^+ : Открытию катиона K^+ мешает катион NH_4^+ . Поэтому, если в исследуемом растворе обнаружен катион NH_4^+ , то перед открытием катиона K^+ его следует удалить из раствора. Для этого возьмите 15 – 20 капель исследуемого раствора, поместите в тигель и выпарьте досуха. Остаток в тигле прокалите в пламени спиртовки до полного прекращения выделения белого дыма. Охладите содержимое тигля и обработайте 8 – 10 каплями дистиллированной воды, тщательно перемешайте. В отдельной пробе этого раствора проверьте на полноту удаления солей аммония реактивом Несслера. Только после отрицательной реакции на реактив Несслера можно приступить к открытию катиона K^+ .

Обнаружение катиона K^+ : можно открыть гексанитрокобальтатом (III) натрия $\text{Na}_3[\text{Co}(\text{NO}_2)_6]$. Проверьте реакцию на катион K^+ с гексанитрокупрат (II) натрия-свинца $\text{Na}_2\text{Pb}[\text{Cu}(\text{NO}_2)_6]$.

После проведения работы сделайте вывод о присутствии катионов первой группы в исследуемом растворе.

3.4. Вторая аналитическая группа катионов Ba^{2+} , Ca^{2+} , Sr^{2+}

Водные растворы солей катионов бесцветны. Групповым реагентом является карбонат аммония, который осаждает Ba^{2+} ,

Ca^{2+} , Sr^{2+} в виде малорастворимых карбонатов:

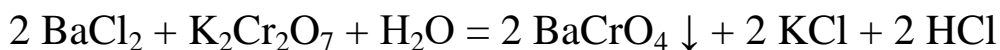
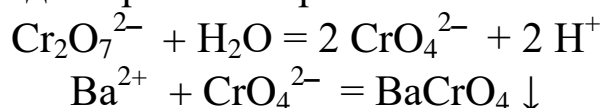


Действие группового реагента.

К 3 каплям растворов хлоридов кальция и бария прибавьте по одной капле раствора аммиака и хлорида аммония, нагрейте на водяной бане до $50 - 70^\circ\text{C}$, подействуйте карбонатом аммония. Рассмотрите осадок. Проверьте растворимость осадков в соляной и уксусной кислотах. Объясните, с какой целью при проведении реакций добавляется хлорид и гидроксид аммония? Какую роль играет нагревание?

3.4.1. Реакции катиона Ba^{2+}

а). Дихромат калия $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ выделяют из растворов солей бария желтый осадок хромата бария.

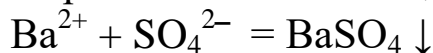


Осадок растворим в HCl , поэтому для полного осаждения Ba^{2+} прибавляют ацетат натрия. При этом сильная кислота заменяется слабой, в которой BaCrO_4 нерастворим.

К 3 каплям раствора соли бария прибавьте 2 капли раствора ацетата натрия и 3 капли раствора $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$. Наблюдайте образование осадка. Проверьте растворимость осадка в соляной и уксусной кислотах.

Ионы Ca^{2+} и Sr^{2+} не дают осадков с $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$.

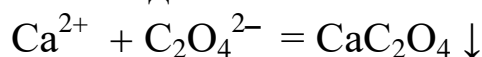
б). Серная кислота или растворимые сульфаты образуют с катионом Ba^{2+} белый кристаллический осадок:



К 3 каплям раствора соли бария прибавьте 3 капли серной кислоты или раствора сульфата натрия. Наблюдайте образование осадка. Убедитесь, что осадок нерастворим в кислотах.

3.4.2. Реакции катиона Ca^{2+}

а). Оксалат аммония $(\text{NH}_4)_2\text{C}_2\text{O}_4$ образует с ионами Ca^{2+} белый кристаллический осадок.



К 2 каплям раствора соли кальция прибавьте 2 капли раствора оксалата аммония. Наблюдайте образование осадка. Убедитесь, что осадок растворяется в соляной, но не растворяется в уксусной кислотах. Ионы Ba^{2+} и Sr^{2+} образуют с оксалатом аммония аналогичные осадки, поэтому прежде чем обнаруживать Ca^{2+} , ионы Ba^{2+} и Sr^{2+} необходимо удалить.

б). Микрокристаллоскопическая реакция с H_2SO_4

Кристаллы гипса



Образование осадка сульфата кальция $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ при взаимодействии катиона Ca^{2+} с серной кислотой можно легко заметить, если проводить реакцию на предметном стекле, наблюдая выпавшие кристаллы под микроскопом. (Рис. 7.)

Рис. 7.

На предметное стекло поместите каплю раствора соли кальция, прибавьте каплю 2 н. раствора серной кислоты и упарьте до появления белой каймы по краю капли. Рассмотрите под микроскопом игольчатые кристаллы гипса $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, собранные в пучки.

Сульфаты бария и стронция образуют кристаллы другой формы.

3.5. Третья аналитическая группа катионов



Групповым реагентом является сульфид аммония, осаждающий Al^{3+} , Cr^{3+} в виде гидроксидов, а Fe^{2+} , Fe^{3+} , Mn^{2+} , Zn^{2+} , Co^{2+} , Ni^{2+} в виде сульфидов.

Группа делится на подгруппы: первая подгруппа катионы

Al^{3+} , Cr^{3+} , Fe^{3+} – осаждаются гидроксидом аммония в присутствии хлорида аммония и вторая подгруппа катионы Fe^{2+} , Mn^{2+} , Zn^{2+} , Co^{2+} , Ni^{2+} – не осаждаются таким способом.

Сульфиды и гидросульфиды катионов третьей группы растворимы в сильных кислотах. Кроме сульфидов, у катионов этой группы нерастворимы в воде фосфаты и карбонаты.

Действие группового реагента.

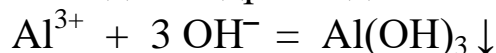
Катионы третьей группы осаждают сульфидом аммония в присутствии хлорида и гидроксида аммония ($\text{pH} \approx 9$).

К 2 каплям раствора ионов Fe^{2+} , Fe^{3+} , Mn^{2+} , Zn^{2+} в отдельных пробирках прибавьте по 2 капли раствора сульфида аммония. Наблюдайте образование осадков, обратите внимание на окраску осадков. Проверьте растворимость полученных осадков в соляной кислоте.

В отдельных пробирках подействуйте сульфидом аммония на растворы солей Al^{3+} , Cr^{3+} . Наблюдайте образование осадков гидроксидов $\text{Al}(\text{OH})_3$ и $\text{Cr}(\text{OH})_3$.

3.5.1. Реакции катиона Al^{3+}

а). Щелочи NaOH и KOH выделяют из растворимых солей алюминия аморфный осадок гидроксида



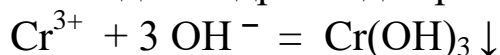
К 4 каплям раствора соли алюминия прибавьте каплю 2 н раствора щелочи. Убедитесь, что гидроксид алюминия амфотерен. Разделите осадок на две части. К одной части добавьте несколько капель щелочи, к другой – кислоты.

б). Капельная реакция с ализарином.

На фильтровальную бумагу нанесите каплю раствора соли Al^{3+} , подержите 1 – 2 мин над отверстием склянки с концентрированным раствором аммиака. На получившееся пятно нанесите каплю спиртового раствора ализарина и снова подержите над раствором аммиака. Проявляется красная окраска алюминиевого лака, которая становится более выраженной после подсушивания.

3.5.2. Реакции катиона Cr^{3+}

а). Щелочи NaOH и KOH выделяют из растворимых солей Cr^{3+} серо-фиолетовый осадок гидроксида хрома (III).



Реакция проводится аналогично пункту 3.5.1. (а).

б). Реакция окисления Cr^{3+} в Cr^{6+} .

К 3 каплям раствора соли хрома (III) прибавьте 3 капли 2 н раствора NaOH. Затем прилейте 3 капли пероксида водорода с массовой долей H_2O_2 3%, нагрейте до появления желтой окраски хромата.



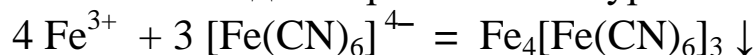
3.5.3. Реакции катиона Fe^{3+}

а). Щелочи NaOH и KOH осаждают Fe^{3+} в виде аморфного осадка, имеющего красно-бурую окраску:



К 3 каплям раствора соли Fe^{3+} добавить 1 каплю щелочи. Убедитесь, что осадок нерастворим в избытке щелочи и в солях аммония.

б). Гексацианоферрат (II) калия $\text{K}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6]$ с ионом Fe^{3+} образует темно-синий осадок берлинской лазури $\text{KFe}[\text{Fe}(\text{CN})_6]$

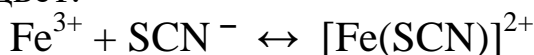


При действии избытка гексацианоферрата калия получается растворимая форма берлинской лазури.



К 2 каплям раствора соли железа (III) прибавьте столько же соляной кислоты и 2 капли раствора $\text{K}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6]$. Наблюдайте образование осадка. Убедитесь, что осадок не растворим в соляной кислоте.

в). Роданиды аммония NH_4SCN или калия KSCN образуют с Fe^{3+} комплекс $[\text{Fe}(\text{SCN})]^{2+}$, который окрашивает раствор в кроваво-красный цвет.



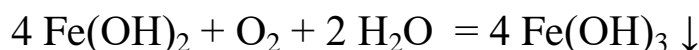
К 4 каплям раствора соли Fe^{3+} добавить 4 капли NH_4SCN . Наблюдайте появление характерного окрашивания. Реакцию можно проводить и капельным методом.

3.5.4. Реакции катиона Fe^{2+}

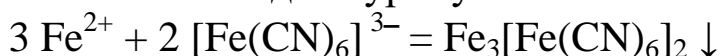
а). Щелочи NaOH и KOH осаждают Fe^{+2} в виде гидроксида, который в момент получения имеет зеленоватый цвет



Под действием кислорода воздуха $\text{Fe}(\text{OH})_2$ окисляется до $\text{Fe}(\text{OH})_3$ и окраска изменяется.



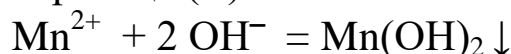
б). Гексацианоферрат (III) калия $\text{K}_3[\text{Fe}(\text{CN})_6]$ образует с ионом Fe^{2+} темно-синий осадок турбуленовой сини:



К 2 каплям раствора соли Fe^{2+} прибавьте 2 капли раствора $\text{K}_3[\text{Fe}(\text{CN})_6]$. Убедитесь, что полученный осадок нерастворим в соляной кислоте.

3.5.5. Реакции катиона Mn^{2+}

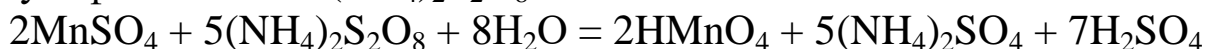
а). Щелочи NaOH и KOH осаждают Mn^{2+} в виде белого осадка гидроксида марганца (II).



К 3 каплям раствора соли Mn^{2+} прибавьте 2 капли щелочи. Под действием кислорода воздуха осадок постепенно буреет, так как $\text{Mn}(\text{OH})_2$ окисляется до $\text{MnO}(\text{OH})_2$. Осадок растворяется в кислотах, но не растворяется в избытке щелочи.

б). Окисление Mn^{2+} в MnO_4^- сопровождается образованием малиново-фиолетовой окраски раствора.

Для окисления Mn^{2+} в MnO_4^- можно использовать персульфат аммония $(\text{NH}_4)_2\text{S}_2\text{O}_8$.



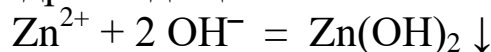
Реакцию ведут в присутствии катализатора – ионов серебра.

Ионы хлора и другие восстановители мешают выполнению реакции.

К раствору персульфата аммония добавьте 4 капли раствора AgNO_3 , 4 капли азотной кислоты, нагрейте на водяной бане и в горячий раствор добавьте 1 каплю соли марганца. Наблюдайте изменение окраски.

3.5.6. Реакции катиона Zn^{2+}

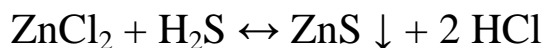
а). Щелочи NaOH и KOH дают с ионами Zn^{2+} белый аморфный осадок гидроксида цинка.



$\text{Zn}(\text{OH})_2$ – амфотерный гидроксид.

К 4 каплям раствора соли Zn^{2+} прибавьте 1 каплю раствора щелочи. Наблюдайте образование осадка. Убедитесь, что осадок растворим и в кислотах и в щелочах.

б). Сероводород H_2S осаждает ионы Zn^{2+} в виде белого сульфида цинка ZnS .



Реакция обратима, так как сульфид цинка частично растворим в соляной кислоте. Для смещения равновесия вправо и более полного осаждения цинка к раствору добавляют ацетат натрия.

К 4 каплям раствора соли цинка добавьте 2 капли раствора ацетата натрия и раствор сероводорода (под тягой), пока не образуется осадок.

3.6. Анализ анионов

В большинстве случаев анионы открываются дробным методом. Групповые реактивы используются не для отделения группы, а для обнаружения анионов группы. В основу классификации анионов положено различие в растворимости солей бария и серебра.

По наиболее распространенной классификации все анионы делятся на три аналитические группы анионов.

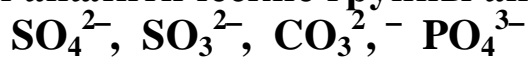
Первая группа объединяет анионы SO_4^{2-} , SO_3^{2-} , CO_3^{2-} , PO_4^{3-} , которые осаждаются BaCl_2 в нейтральном или слабощелочном растворе. Соли анионов I группы нерастворимы в воде.

Анионы второй группы Cl^- , Br^- , I^- осаждаются AgNO_3 в

присутствии HNO_3 . Соли серебра нерастворимы в воде и в разбавленной азотной кислоте.

Третью группу образуют анионы NO_3^- , NO_2^- и CH_3COO^- . Они не имеют группового реактива. Соли бария и серебра растворимы в воде.

3.7. Первая аналитические группы анионов

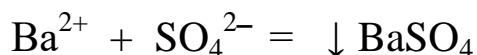


Бариевые соли анионов первой группы не растворяются в воде. Но эти соли, за исключением сульфата бария BaSO_4 , хорошо растворимы в разбавленных кислотах.

Поэтому выделить анионы этой группы в виде осадка групповым реактивом BaCl_2 можно только в нейтральной или слабощелочной среде.

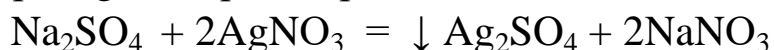
3.7.1. Реакции сульфат-аниона SO_4^{2-}

а). Хлорид бария BaCl_2 образует с анионом SO_4^{2-} , белый осадок BaSO_4 :



Сульфат бария BaSO_4 в кислотах не растворяется.

б). Нитрат серебра AgNO_3 при взаимодействии с анионом SO_4^{2-} в концентрированных растворах образует белый осадок сульфата серебра Ag_2SO_4 , растворимый в азотной кислоте:



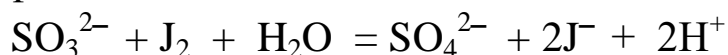
Налейте в две пробирки по 3 капли раствора сульфата натрия Na_2SO_4 и добавьте в первую 2 капли раствора хлорида бария, а во вторую – 3 капли раствора нитрата серебра. Обратите внимание на характер осадков и проверьте их растворимость.

Реакцию образования BaSO_4 можно проводить как в нейтральных, так и в кислых средах ($\text{pH} = 7$).

Осадок Ag_2SO_4 будет выпадать только из концентрированных растворов (растворимость $\text{Ag}_2\text{SO}_4 = 2,6 \times 10^{-2}$ моль/л).

3.7.2. Реакции сульфит-аниона SO_3^{2-}

а). Йодная или бромная вода при взаимодействии с растворами сульфитов обесцвечивается:



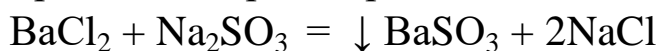
Этой реакции мешают анионы NO_2^- .

Налейте в пробирку 4 капли сульфита натрия, добавьте 5 капель раствора серной кислоты и 2 капли раствора йода. Раствор обесцвечивается.

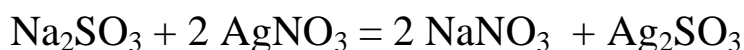
Реакцию можно проводить как в нейтральных, так в кислых средах. Она протекает полнее при $\text{pH} < 7$.

Ионы-восстановители и ионы-окислители мешают проведению реакции.

б). Хлорид бария BaCl_2 образует с анионам SO_3^{2-} белый осадок сульфита бария BaSO_3 , растворимый в кислотах:



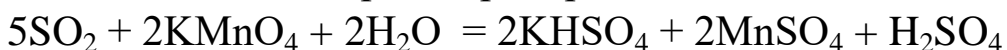
в). Нитрат серебра AgNO_3 образует с анионом SO_3^{2-} белый осадок сульфита серебра Ag_2SO_3 , растворимый в азотной кислоте.



г). Кислоты разлагают все сульфиты с выделением оксида серы (IV):



Для обнаружения оксида серы (IV) используется его способность обесцвечивать раствор перманганата калия:



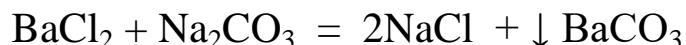
В пробирку налейте несколько капель раствора сульфита натрия Na_2SO_3 , добавьте 2 капли серной кислоты и 1 – 2 капли перманганата калия. При этом капля через некоторое время обесцвечивается.

Раствор сульфита натрия должен быть достаточно концентрированным (10 – 15%) и свежеприготовленным.

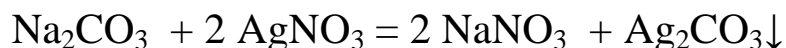
Обнаружению сульфит-иона мешает наличие восстановителей.

3.7.3. Реакции карбонат-аниона CO_3^{2-}

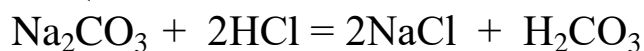
а). Хлорид бария BaCl_2 осаждает анион CO_3^{2-} , образуется белый осадок карбоната бария BaCO_3 , растворимый в кислотах, (кроме серной кислоты):



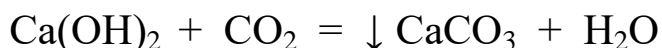
б). Нитрат серебра AgNO_3 образует с анионом CO_3^{2-} белый осадок Ag_2CO_3 , растворимый в кислотах (кроме HCl).



в). Кислоты разлагают соли угольной кислоты с выделением оксида углерода (IV):



Оксид углерода (IV) можно обнаружить известковой водой (насыщенный раствор $\text{Ca}(\text{OH})_2$):



Собираем прибор.

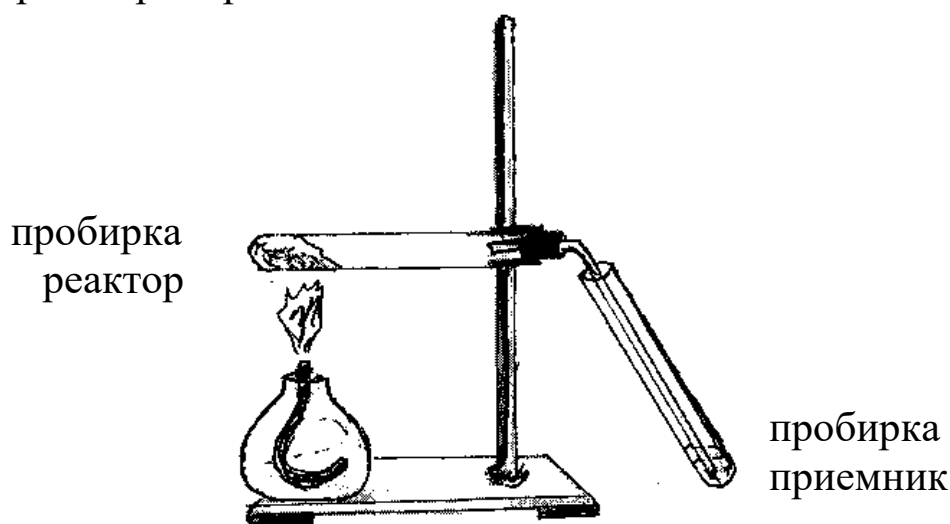


Рис. 8.

В пробирку приемник поместите 8 капель известковой воды $\text{Ca}(\text{OH})_2$. В пробирку реактор вносят 10 капель раствора Na_2CO_3 и 5 – 6 капель концентрированного раствора HCl и плотно закрывают пробкой с газоотводной трубкой, конец которой опущен в пробирку приемник в раствор $\text{Ca}(\text{OH})_2$. Выделяющийся углекислый газ, проходя через раствор $\text{Ca}(\text{OH})_2$, будет образовывать-

ся в виде CaCO_3 . Наблюдайте помутнение известковой воды. Следует иметь в виду, что помутнение скоро может исчезнуть вследствие образования кислой соли:



В пробирке реакторе идет реакция: $\text{CO}_3^{2-} + 2\text{H}^+ = \text{CO}_2 \uparrow + \text{H}_2\text{O}$

В приемнике: $\text{CO}_2 + \text{Ca}(\text{OH})_2 = \text{CaCO}_3 \downarrow + \text{H}_2\text{O}$

Если реакция идет медленно, можно пробирку реактор подогреть на водяной бане.

Реакцию следует проводить при $\text{pH} < 7$.

Известковая вода должна быть прозрачной.

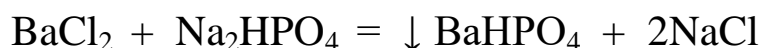
Ионы SO_3^{2-} мешают проведению данной реакции.

Обнаружение аниона CO_3^{2-} в присутствии аниона SO_3^{2-} .

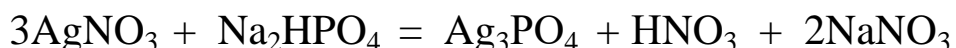
Анионы SO_3^{2-} мешают обнаружению анионов CO_3^{2-} , так как выделяющийся при действии кислот оксид серы (IV) может дать с известковой водой $\text{Ca}(\text{OH})_2$ белый сульфит кальция. Поэтому, обнаружив анион SO_3^{2-} , необходимо его окислить в анион SO_4^{2-} . Для этого перед обнаружением аниона CO_3^{2-} нужно добавить 4 капли пероксида водорода H_2O_2 и далее открывать анион CO_3^{2-} .

3.7.4. Реакции фосфат-аниона PO_4^{3-}

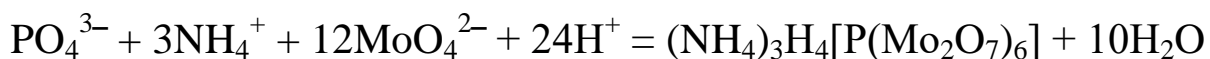
а). Хлорид бария BaCl_2 образует с анионом PO_4^{3-} белый осадок гидрофосфата бария BaHPO_4 , растворимый в кислотах (кроме H_2SO_4):



б). Нитрат серебра AgNO_3 с анионами PO_4^{3-} дает желтый осадок фосфата серебра Ag_3PO_4 , растворимый в азотной кислоте:



в). Молибденовая жидкость (раствор молибдата аммония $(\text{NH}_4)_2\text{MoO}_4$ в азотной кислоте) образует с анионами PO_4^{3-} желтый кристаллический осадок фосфоромолибдата аммония:



Поместите в пробирку 8 капель раствора молибдата аммония $(\text{NH}_4)_2\text{MoO}_4$ (приготовленного в концентрированной азотной

кислоте). К раствору прибавьте 2 – 3 капли раствора фосфата натрия, перемешайте стеклянной палочкой и слегка нагрейте до 40 – 50°C на водяной бане. Обратите внимание на характер и цвет осадка.

Анионы SO_3^{2-} и др. восстанавливают шестивалентный молибден MoO_4^{2-} до молибденовой сини $\text{Mo}_2\text{O}_3 \cdot \text{MoO}_3 \cdot n\text{H}_2\text{O}$. Поэтому раствор окрашивается в синий цвет. Для удаления восстановителей необходимо прокипятить 2 – 3 капли раствора с 1 – 2 каплями концентрированной азотной кислоты, после чего провести реакцию открытия анионов PO_4^{3-} .

Реакцию проводят при $\text{pH} \leq 1$.

Умеренное нагревание способствует образованию осадка.

Анионы-восстановители и HCl мешают проведению реакции.

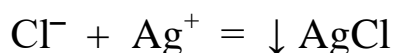
3.8. Вторая аналитические группы анионов

Cl^- , Br^- , I^-

Групповым реагентом на анионы второй группы является нитрат серебра в присутствии разбавленной азотной кислоты.

3.8.1. Реакции аниона Cl^-

а). Нитрат серебра AgNO_3 образует с анионом Cl^- белый творожистый осадок хлорида серебра AgCl , нерастворимый в воде и кислотах. Осадок растворяется в аммиаке, при этом образуется комплексная соль серебра $[\text{Ag}(\text{NH}_3)_2]\text{Cl}$. При действии азотной кислоты комплексный ион разрушается и хлорид серебра снова выпадает в осадок. Эти свойства солей серебра используются для открытия аниона Cl^- . Реакции протекают в такой последовательности:

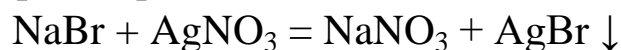


В коническую пробирку к 2 – 3 каплям раствора хлорида

натрия прибавьте 1 –2 капли раствора нитрата серебра. Выпавший осадок отделите центрифугированием. К осадку добавьте раствор аммиака до полного растворения. В полученном растворе откройте анионы Cl^- действием 3 – 5 каплями 2 н. раствора азотной кислоты. Однако обнаружение аниона Cl^- этой реакцией в присутствии аниона Br^- не представляется возможным. В отличие от хлорида серебра AgCl ($\text{ПР} = 1,56 \times 10^{-10}$) иодид серебра AgI имеет значительно меньшее произведение растворимости ($\text{ПР} = 1,5 \times 10^{-16}$) и практически нерастворим в растворе аммиака, а бромид серебра AgBr ($\text{ПР} = 4,4 \times 10^{-13}$) растворяется в нем и в дальнейшем будет мешать открытию аниона Cl^- . Для понижения растворимости бромида серебра осадки AgCl , AgBr и AgI обрабатывают 12%-ным раствором карбоната аммония $(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$. Хлорид серебра перейдет в раствор в виде комплексной соли $[\text{Ag}(\text{NH}_3)_2]\text{Cl}$. После отделения осадка в центрифугате открывают анион Cl^- действием раствора бромида калия KBr . Появление небольшого светло-желтого осадка укажет на присутствие аниона Cl^- в исследуемом растворе.

3.8.2. Реакции аниона Br^-

а). Нитрат серебра AgNO_3 образует с анионом Br^- желтоватый осадок бромида серебра AgBr , нерастворимый в азотной кислоте и плохо растворимый в аммиаке.



б). Хлорная вода при взаимодействии с анионами Br^- окисляет их до свободного брома.

В пробирку поместите 3 капли раствора бромида натрия NaBr , подкислите 2 каплями 2 н. раствора серной кислоты, прибавьте 3 капли хлорной воды. Раствор буреет вследствие выделения свободного брома. Добавьте 3 – 4 капли бензола и взболтайте. Бензол окрашивается в лимонно-желтый цвет (бензольное кольцо), вследствие образования хлорида брома.

Реакция протекает при $\text{pH} = 5 - 7$.

Избыток хлорной воды может вызвать образование соеди-

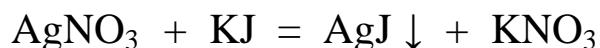
нения BrCl .

Ионы-восстановители мешают проведению реакции, поэтому должны быть удалены или окислены.

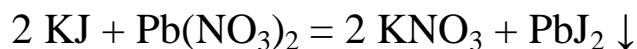
Вместо бензола могут использоваться хлороформ, четыреххлористый углерод, бензин и другие растворители.

3.8.3. Реакции аниона I^-

а). Нитрат серебра AgNO_3 образует с анионами I^- желтый осадок иодида серебра AgI , нерастворимый в азотной кислоте и растворе аммиака (отличие от AgCl):



б). Катионы свинца Pb^{2+} образуют с анионом I^- золотистый осадок иодида свинца PbI_2 .



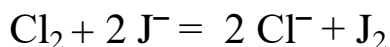
К 4 каплям раствора иодида калия добавьте 4 капли раствора нитрата свинца, выпадает ярко желтый осадок. Возьмите часть выпавшего осадка, прибавьте несколько капель воды и 2 – 3 капли 2 н. раствора уксусной кислоты и нагрейте на водяной бане. Осадок растворяется, но при быстром охлаждении (под струей холодной воды) вновь образуется в виде блестящих золотистых кристалликов.

Реакцию проводят при $\text{pH} = 3 - 5$.

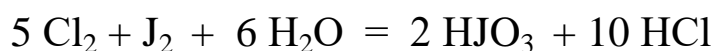
В избытке KI осадок PbI_2 растворяется, образуя комплексное соединение $\text{K}_2[\text{PbI}_4]$.

Эта реакция катионов Pb^{2+} позволяет открыть их в присутствии катионов всех аналитических групп.

в). Хлорная вода при взаимодействии с анионами I^- в кислой среде окисляет их до свободного йода, который окрашивает крахмал в синий цвет, а органические растворители – в фиолетовый цвет:



При избытке хлорной воды фиолетовая окраска исчезает вследствие образования йодноватой кислоты HIO_3 :



В пробирку поместите 3 капли раствора иодида калия KI ,

подкислите 2 каплями 2 н. раствора серной кислоты, прибавьте 3 капли хлорной воды, добавьте 3 – 4 капли бензола и взболтайте. Бензол окрашивается в красно-фиолетовый цвет (бензольное кольцо), вследствие образования хлорида йода.

Применение в качестве окислителя хлора позволяет открыть как анион J^- , так и анион $Bг^-$ при их совместном присутствии.

Смешайте по капле раствора иодида калия КJ и бромида калия КВг, разбавьте водой в 2 раза, подкислите 2 – 3 каплями 2 н. раствора серной кислоты, прилейте несколько капель бензола и прибавляйте по капле хлорную воду, каждый раз хорошо взбалтывая содержимое пробирки. При этом в соответствии с окислительными потенциалами (см. таб. 4 приложения) сначала окисляется анион J^- .

Появляется характерная для йода фиолетовая окраска бензольного слоя. При дальнейшем прибавлении хлорной воды фиолетовая окраска исчезает вследствие окисления йода в йодноватую кислоту HJO_3 .

Вслед за исчезновением фиолетовой окраски появляется лимонно-желтая окраска от брома. Если в растворе присутствуют анионы SO_3^{2-} (более сильные восстановители), чем анионы J^- и $Bг^-$, то окисление анионов J^- и $Bг^-$ начинается после того, как анионы SO_3^{2-} будут окислены. Каковы условия проведения реакции?

3.9. Третья аналитические группы анионов NO_3^- , NO_2^- , CH_3COO^-

Характерной особенностью этой группы является растворимость солей бария и серебра. Поэтому хлорид бария и нитрат серебра не осаждают анионы третьей группы. Следовательно, группового реагента нет.

3.9.1. Реакции нитрат-аниона NO_3^-

а). Дифениламин $(C_6H_5)_2NH$ с анионом NO_3^- образует интенсивно синее окрашивание.

На чистое и сухое часовое стекло поместите 3 капли раствора дифениламина в концентрированной серной кислоте. Внесите туда же каплю испытуемого раствора и перемешайте. В присутствии аниона NO_3^- появляется интенсивно синяя окраска раствора вследствие окисления дифениламина. Аналогичное окрашивание дает и анион NO_2^-

Окислители и J^- , который может окислиться серной кислотой до J_2 , мешают проведению реакции.

Восстановители SO_3^{2-} и др. также мешают открытию NO_3^-

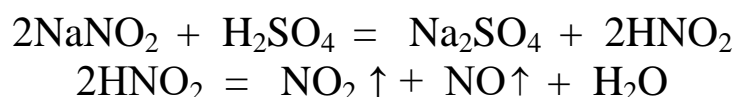
Для выполнения реакции лучше брать разбавленные растворы испытуемых веществ.

3.9.2. Реакции нитрит-аниона NO_2^-

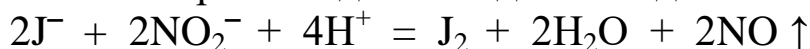
Описанные реакции для иона NO_3^- характерны также и для аниона NO_2^- .

Анион NO_2^- можно отличить от аниона NO_3^- следующими реакциями:

а). Кислоты разлагают все нитриты с выделением оксидов азота:



б). Иодид калия КJ в присутствии разбавленной серной кислоты окисляется нитритами до свободного йода:



К 4 каплям подкисленного серной кислотой раствора нитритов прибавьте столько же раствора иодида калия. Выделяется свободный йод, который узнается по посинению крахмальной бумажки.

Условия проведения реакции аналогичны условиям окисления иодид-иона.

в). Реактив Грисса (или Сульфаниловая кислота $\text{H}_2\text{N}-\text{C}_6\text{H}_4-\text{SO}_3\text{H}$ и α -нафтиламин $\text{C}_{10}\text{H}_7-\text{NH}_2$) при взаимодействии с нитрит-ионами образует окрашенный в красный цвет азокраситель состава: $\text{H}_2\text{N}-\text{C}_6\text{H}_{10}-\text{N}=\text{N}-\text{C}_6\text{H}_4-\text{SO}_3\text{H}$

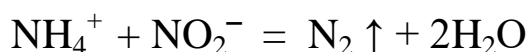
Реакция называется «по следам». В пробирку налейте 4 – 5 капель раствора NaNO_2 и вылейте в раковину, затем в эту пробирку добавьте реактив Грисса 3 – 4 капли. Реактив окрасится в

малиновый цвет, окраска через некоторое время перейдет в желтую. (Или, к капле нейтрального или уксуснокислого исследуемого раствора, находящегося на часовом стекле, прибавьте по одной капле раствора сульфаниловой кислоты и нафтиламина. В присутствии аниона NO_2^- появляется характерная красная окраска.)

Окислители, которые могут окислить ион NO_2^- мешают проведению опыта.

Реакцию целесообразно проводить при малых концентрациях NO_2^- в анализируемом растворе.

Удаление аниона NO_2^- можно осуществить путем нагревания раствора с твердым хлоридом аммония NH_4Cl или мочевиной:



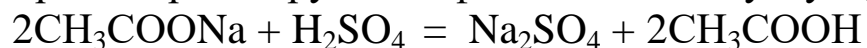
К 4 каплям исследуемого раствора прибавьте 5 капель хлорида аммония и осторожно нагрейте. При этом образовавшийся нитрит аммония полностью разрушается с выделением свободного азота.



В 4 каплях исследуемого раствора, содержащего анион NO_2^- , добавьте около 0,1 г мочевины, после чего прибавьте 2 – 3 капли 2 н. раствора серной кислоты. Дайте жидкости некоторое время постоять, после чего сделайте пробу на анион NO_2^- с иодидом калия KJ в присутствии крахмала (см. опыт с KJ). Обнаружение аниона NO_3^- в присутствии аниона NO_2^- может быть достигнуто только после удаления анионов NO_2^- из раствора вышеописанными методами.

3.9.3. Реакции ацетат-анионов CH_3COO^-

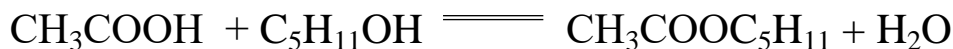
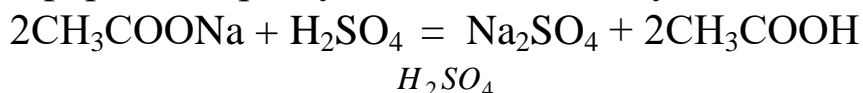
а). Серная кислота, взаимодействуя с ацетатами, вытесняет из них свободную уксусную кислоту, которая, улетучиваясь при нагревании, придает раствору специфический запах уксуса,



В пробирку поместите 5 – 6 капель раствора ацетата натрия и добавьте 2 капли концентрированной серной кислоты. Осто-

рожно нагрейте. Обнаружьте уксусную кислоту по запаху.

б). При взаимодействии спиртов с растворами ацетатов образуются эфиры, которые узнаются по запаху:



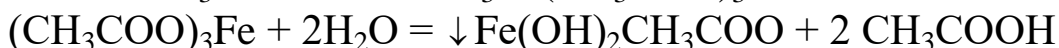
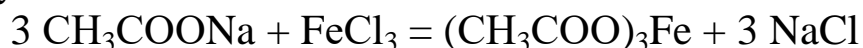
К нескольким каплям раствора ацетата прибавьте 3 капли концентрированной серной кислоты и столько же амилового спирта $\text{C}_5\text{H}_{11}\text{OH}$, смесь нагрейте на водяной бане, после чего содержимое пробирки вылейте в стакан с холодной водой. Образуется амилацетат характерного запаха.

Амиловый спирт не следует брать в избытке, так как обладая резким запахом, он мешает обнаружить запах «грушевой эссенции».

Нагревание следует проводить 4 – 5 мин (до образования амилацетата).

Для ускорения реакции рекомендуется добавить кристаллик нитрата серебра, который играет роль катализатора.

в). Хлорид железа FeCl_3 при взаимодействии с растворами ацетатов образует ацетат железа, который легко подвергается гидролизу:



К 6 каплям испытуемого раствора прибавьте столько же хлорида железа FeCl_3 . При этом образуется красно-бурый ацетат железа. При разбавлении раствора водой в 2 – 3 раза и нагревании выпадает бурый осадок основной соли $\text{Fe}(\text{OH})_2\text{CH}_3\text{COO}$. Открывать ацетат-ионы этой реакцией нельзя в присутствии анионов CO_3^{2-} , J^- , SO_4^{2-} , PO_4^{3-} . Их необходимо осадить хлоридом бария и нитратом серебра.

Реакция протекает при $\text{pH} = 5 - 8$.

3.10. Анализ неизвестного вещества

До проведения аналитических реакций изучают физические свойства вещества: форму кристаллов, цвет. Зеленый цвет кристаллов позволяет предположить, что анализируемая соль является солью Fe^{2+} , розовый цвет – соль Mn^{2+} . Однако, по физическим

свойствам нельзя делать окончательный вывод о составе вещества.

Для проверки растворимости анализируемого вещества возьмите несколько крупинок его и обработайте дистиллированной водой сначала холодной, а если потребуется, то и при нагревании. Если вещество не растворяется в воде, проверьте его растворимость на холоду и при нагревании в уксусной кислоте, затем в соляной.

Выполнив испытания на растворимость, возьмите приблизительно 25 мг соли в центрифужную пробирку и добавьте 1 мл выбранного растворителя. Добейтесь полного растворения.

Для анализа выдается простая соль, содержащая один катион и один анион. Пробы проводятся в отдельных порциях раствора по методикам, описанным выше.

3.10.1. Открытие группы катиона

а). Проба на принадлежность катиона к третьей аналитической группе катионов действием группового реagenta $(\text{NH}_4)\text{S}$. Если образуется осадок, катион принадлежит к третьей группе. Обратите внимание на его цвет. Проведите частные реакции на катионы третьей группы. Если осадок не образуется, катион принадлежит к первой или второй группе.

б). Проба на принадлежность катиона ко второй аналитической группе действием группового реagenta $(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$. Если образуется осадок, катион принадлежит ко второй группе. Проведите частные реакции на катионы Ca^{2+} и Ba^{2+} . Если в растворе обнаружена 2 группа катионов, то вначале открывают катион Ba^{2+} действием раствора хромата калия в присутствии 2 – 3 капель раствора ацетата натрия (желтый осадок).

Если катион Ba^{2+} не обнаружен, то открывают катион Ca^{2+} действием на отдельную пробу исследуемого раствора раствором оксалата аммония с добавлением 2 – 3 капель этилового спирта (белый осадок).

в). Проба на принадлежность катиона к первой аналитической группе катионов. Если при действии группового ре-

агента на вторую группу осадок не образуется, катион принадлежит к первой группе. Первым следует открывать катион NH_4^+ действием щелочи. Если катион NH_4^+ не обнаружен, провести реакции на присутствие катионов Na^+ , затем K^+ микроскопическими реакциями.

3.10.2. Открытие группы аниона

а). Открытие аниона 1 группы.

К отдельной порции раствора добавить 2 – 3 капли раствора BaCl_2 . В случае образования осадка в растворе присутствует соль аниона 1 группы.

Анион открывают частными реакциями на анионы 1 группы.

При открытии аниона CO_3^{2-} можно к нескольким кристалликам сухого вещества добавить 3 – 4 капли раствора HCl . Если при этом происходит выделение газа, то в растворе соль – карбонат.

б). Открытие аниона 2 группы.

Если при добавлении к исследуемому раствору раствора BaCl_2 осадок не образуется, то к 3 – 4 каплям исследуемого раствора добавить 2 – 3 капли раствора HNO_3 и 3 – 4 капли раствора AgNO_3 . В случае образования осадка в растворе анион 2 группы. Цвет осадка может указать на один из анионов Cl^- , Br^- или I^- . (AgCl – белого цвета, AgBr – бледно-желтого цвета, AgI – желтого цвета). Анионы открываем частными реакциями из отдельных проб исследуемого раствора.

в). Открытие аниона 3 группы.

Если при добавлении к исследуемому раствору растворов BaCl_2 и AgNO_3 осадки не образуются, то в растворе соль аниона 3 группы. Анионы открываем частными реакциями из отдельных проб исследуемого раствора. Первым открывают анион NO_2^- реактивом Грисса, затем NO_3^- дифениламином, и последним CH_3COO^- реакцией с хлоридом железа FeCl_3 .

После открытия аниона и катиона нужно составить формулу соли. Правильность вывода проверьте по таблице растворимости.

Вам выдана растворимая соль, поэтому может ли быть исследуемым веществом, допустим BaSO_4 , или CaCO_3 , или AgCl ?

Количественный анализ

4.1. Классификация методов количественного анализа

Методы количественного анализа подразделяют на химические, физические и физико-химические. Химические методы основаны на химических превращениях, протекающих в растворах с образованием осадков, окрашенных соединений или газообразных веществ. К химическим методам количественного анализа относят, в частности, гравиметрический и титриметрический методы.

4.2. Гравиметрический анализ

Весовой или гравиметрический анализ – метод количественного анализа, основанный на точном измерении массы определяемого компонента пробы.

4.2.1. Лабораторная работа

Определение кристаллизационной воды в кристаллогидратах

Кристаллизационную воду определяют высушиванием кристаллогидрата до постоянной массы. Температура, при которой происходит удаление кристаллизационной воды, зависит от прочности связи её с основным веществом. Так щавелевую кислоту $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ сушат при температуре 110-112°C, $\text{BaCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ – при 120-125°C, медный купорос $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ – 140-150°C.

Определение кристаллизационной воды в хлориде бария $\text{BaCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$.

Ход определения.

1. Подготовка бюкса.

Чистый бюкс поместить в сушильный шкаф с температурой 120-125°C. При этом бюкс не закрывают крышкой, а её укладывают на ребро сверху бюкса. Через 45-60 мин. бюкс (не закрывая его) переносят в эксикатор. Когда бюкс остынет, его взвешивают на аналитических весах.

Затем повторяют высушивание бюкса еще 1-2 раза по 30 мин, чтобы довести его до постоянной массы. Высушивание заканчивается, когда результаты двух последних взвешиваний будут отличаться между собой не более чем на 0,0002 г.

2. В подготовленный бюкс поместите 2 грамма воздушно-сухого хлорида бария $BaCl_2 \cdot 2H_2O$, закройте бюкс крышкой и взвесьте на аналитических весах.

3. Высушивание. Откройте бюкс с навеской хлорида бария. Крышку бюкса положите на ребро, поместите бюкс в сушильный шкаф. Первое высушивание соли 1,5-2 часа, строго следя за температурой в сушильном шкафу. Затем переносят бюкс с его содержимым в эксикатор, в котором охлаждают в течении 20-25 мин. Бюкс закрывают крышкой и взвешивают на аналитических весах. Повторное высушивание проводят ещё 1-2 раза по 30 мин.

4. Вычисления.

Форма записи:

1. Масса бюкса после 1 взвешивания....
2. Масса бюкса после 2 взвешивания...
3. Постоянная масса бюкса...
4. Масса бюкса $BaCl_2 \cdot 2H_2O$ до высушивания...
5. Масса $BaCl_2 \cdot 2H_2O$...
6. Масса бюкса с солью после 1 высушивания..
7. Масса бюкса с солью после 2 высушивания...
8. Постоянная масса бюкса с $BaCl_2 \cdot 2H_2O$
9. Масса кристаллизационной воды:

$$m(\text{кристалл. } H_2O) = m(\text{бюкса с } BaCl_2 \cdot 2H_2O) - m(\text{бюкса с } BaCl_2)$$

$$\omega(H_2O \text{ кристал.}) = \frac{m(\text{кристал. } H_2O)}{m(BaCl_2 \cdot 2H_2O)} \times 100\%$$

4.3. Титриметрический анализ

Титриметрический (объемный) анализ основан на точном измерении объемов реагирующих растворов. По известной концентрации одного из них, вычисляют концентрацию второго раствора. Раствор, концентрация которого точно известна и с помощью которого определяют содержание другого вещества, назы-

вают **титрованным раствором**. В титриметрическом анализе наряду с другими способами выражения состава растворов используется титр раствора. **Титром раствора** называется масса вещества, содержащегося в одном миллилитре (сантиметре кубическом) раствора. Обозначается T и определяется по формуле

$$T = \frac{m}{V}. \text{ Титр раствора измеряется в г/мл или в г/см}^3.$$

Процесс постепенного приливания титрованного раствора к раствору анализируемого вещества называют **титрованием**. При титровании употребляют не избыток реактива, а количество его, эквивалентное определяемому веществу, то есть точно отвечающее уравнению реакции. Момент титрования, при котором количество прибавленного реактива эквивалентно количеству определяемого вещества, называют **точкой эквивалентности**. Иначе можно сказать, что точка эквивалентности - это момент окончания химической реакции. Точку эквивалентности определяют по изменению окраски раствора или по изменению окраски индикатора.

Титрованные растворы могут быть получены разными способами. В зависимости от этого различают **растворы стандартные (приготовленные) и стандартизованные (установленные)**. Для приготовления стандартного раствора берут на аналитических весах точную навеску вещества, переносят в мерную колбу определенного объема, растворяют и доводят объем до метки. Зная массу растворенного вещества и объем полученного раствора, вычисляют его титр и молярную концентрацию эквивалента. Вещество, которое служит для приготовления стандартного раствора, должно удовлетворять определенным требованиям. Это вещество должно быть химически чистым, устойчивым при хранении, состав его должен соответствовать определенной химической формуле. Такие вещества называют первичными стандартами для установки титра других растворов или установочными, исходными, стандартными.

Если необходимо иметь титрованный раствор вещества, которое не удовлетворяет перечисленным требованиям (растворы минеральных кислот, щелочей), то поступают следующим образом. Сначала готовят раствор приблизительной концентрации, а затем оттитровывают его стандартным раствором. По затраченному объему (объемам) и известной концентрации стандартного раствора вычисляют титр и молярную концентрацию эквивалента стандартизованного раствора.

Расчеты в титриметрическом анализе, в основном, сводятся к следующему:

а) определение титра раствора $T = \frac{m}{V}$, г/мл, г/см³

б) определение молярной концентрации эквивалента (нормальной концентрации)

$$C_{\text{Э}} = \frac{m_{\text{в}} - m_{\text{ва}}}{V \times M_{\text{Э}}} \text{ (моль/литр, моль/дм}^3\text{); } M_{\text{Э}} = f_{\text{Э}} \times M, \text{ г/моль}$$

в) определение массы растворенного вещества в заданном объеме раствора с известной концентрацией

$$m = C_{\text{Э}} \times V \times M_{\text{Э}}, \text{ г}$$

г) определение молярной концентрации эквивалента через известный титр раствора:

$$C_{\text{Э}} = \frac{T \times 1000}{M_{\text{Э}}}, \text{ моль/л, моль/дм}^3$$

д) определение титра раствора через молярную концентрацию эквивалента:

$$T = \frac{C_{\text{Э}} \times M_{\text{Э}}}{1000}, \text{ г/мл, г/см}^3$$

е) определение массовой доли растворенного вещества в %:

$$\omega = \frac{m(\text{в} - \text{ва})}{m(\text{р} - \text{ра})} \times 100\%$$

з) определение массы раствора:

$$m(\text{р} - \text{ра}) = V \times \rho, \text{ г}$$

Условные обозначения:

T – титр раствора, г/мл, г/см³;

$m(\text{в} - \text{ва})$ – масса растворенного вещества, г;

$m(\text{р} - \text{ра})$ – масса раствора, г;

$M_{\text{Э}}$ – молярная масса эквивалента, г/моль;

$f_{\text{Э}}$ – фактор эквивалентности;

$C_{\text{Э}}$ – молярная концентрация эквивалента (нормальная концентрация, нормальность), моль/литр, моль/дм³;

V – объем раствора, мл, л;

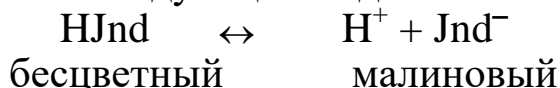
ρ – плотность раствора, г/мл, г/см³;

ω – массовая доля растворенного вещества, % .

4.3.1. Метод кислотно-основного титрования (метод нейтрализации)

В основе **метода** лежит реакция **нейтрализации** – соединение ионов водорода и гидроксид-ионов с образованием малодиссоциирующих молекул воды. Этим методом, пользуясь титрованными растворами щелочей, определяют количество или концентрацию растворов кислот. С помощью растворов кислот находят концентрацию оснований. Метод пригоден также для определения содержания солей, гидролизующихся в растворе с образованием кислотной или щелочной среды.

Точку эквивалентности в методе нейтрализации определяют при помощи индикаторов. Наиболее часто применяют следующие индикаторы: *метиловый оранжевый, метиловый красный, лакмус и фенолфталеин*. Поведение их в растворе объясняет **ионная теория индикаторов**, предложенная В. Оствальдом в 1894 году. Согласно этой теории, **индикаторы** – это слабые органические кислоты или слабые органические основания, у которых недиссоциированные молекулы имеют одну окраску, а образуемые ими ионы – другую. Например, если обозначить молекулу фенолфталеина через $HJnd$, а анион через Jnd^- , то уравнение диссоциации будет иметь следующий вид:



В щелочном растворе процесс диссоциации индикатора смещается в сторону образования ионов индикатора, и раствор индикатора имеет малиновый цвет. В кислой среде равновесие смещается в сторону обратной реакции, т.е. индикатор будет находиться в виде недиссоциированных молекул и раствор индикатора бесцветный. Аналогичным образом можно объяснить поведение лакмуса, молекулы которого окрашены в красный цвет, а анионы – в синий.

Прибавление к любому раствору раствора кислоты или щелочи влечет за собой изменение концентрации ионов водорода в нем, а, следовательно, и pH раствора.

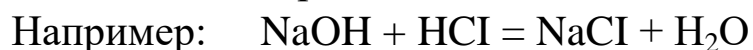
Каждый индикатор изменяет окраску в определенном, характерном только для него интервале значений pH . Интервал значений pH , в пределах которого индикатор изменяет свою окраску, называется **областью перехода индикатора (pH)**. В ходе титрования раствор приливают до отчетливого изменения окраски индикатора. Окраске индикатора, при которой заканчивают титро-

вание, отвечает определенное значение рН, лежащее внутри области перехода индикатора. Значение рН, при котором заканчивается титрование с данным индикатором, называется **показателем титрования индикатора (рТ)**.

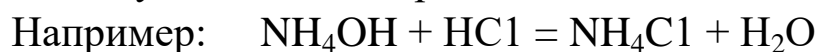
Таблица 1. Характеристика некоторых индикаторов, применяемых в методе кислотно-основного титрования

Название индикатора	Окраска индикатора		Область перехода, рН	Показатель титрования рТ
	недиссоц. молекул	анионов		
Метилоранжевый	красная	жёлтая	3,1 – 4,4	4,0
Метилоранжевый	красная	жёлтая	4,4 – 6,2	5,5
Лакмус	красная	синяя	5,0 – 8,0	7,0
Фенолфталеин	бесцветная	малиновая	8,0 – 10,0	9,0

При взаимодействии эквивалентных количеств кислоты и щелочи не всегда полученный раствор будет иметь строго нейтральную среду. Величина рН раствора в точке эквивалентности зависит от природы титруемых кислот и оснований. Если основание и кислота сильные, то точка эквивалентности будет совпадать с точкой нейтрализации.



Если основание слабое, а кислота сильная, то точка эквивалентности будет в кислой среде.



Если основание сильное, а кислота слабая, то титрование заканчивается в щелочной среде.



Основное требование при выборе индикатора заключается в том, чтобы показатель титрования его находился по возможности ближе к рН раствора в точке эквивалентности. Например, при титровании сильной кислоты сильным основанием наиболее

точные результаты будут при использовании лакмуса. При титровании слабого основания сильной кислотой - метилового оранжевого и метилового красного, при титровании слабой кислоты сильным основанием - фенолфталеина.

4.3.1.1. Лабораторная работа Определение массы щелочи в растворе

Приготовление рабочего раствора хлороводородной кислоты HCl

Хлороводородная кислота не отвечает требованиям к установочным веществам, поэтому её растворы готовят стандартизованными.

Измерить ареометром плотность концентрированного раствора HCl. Исходя из плотности раствора HCl, по справочным таблицам определить молярную концентрацию C и массовую долю ω HCl. Рассчитать объем концентрированного раствора HCl, необходимый для приготовления 500 мл HCl с $C_{\text{э}} = 0,05$ моль/л.

Пример расчета.

$V_1(\text{HCl}) = 500 \text{ мл}$ $C_{\text{э}}(\text{HCl}) = 0,1 \text{ моль/л}$ $\rho_2(\text{HCl}) = 1,10 \text{ г/мл}$	По плотности раствора HCl в справочных таблицах находим: $\omega_2(\text{HCl}) = 20,39 \%$ $C_2(\text{HCl}) = 6,15 \text{ моль/л}$
$V_2(\text{NaOH}) = ?$	

Расчет необходимого объема концентрированного раствора HCl можно проводить 2 методами, используя или массовую долю исходного раствора HCl, или его эквивалентную концентрацию.

1 способ: по массовой доле (ω) HCl в растворе.

Находим массу вещества HCl, содержащуюся в 500 мл 0,1 н раствора:

$$m(\text{HCl}) = C_{\text{э}} \times V \times M_{\text{э}} ;$$

$$m(\text{HCl}) = 0,1 \text{ моль/л} \times 0,5 \text{ л} \times 36,5 \text{ г/моль} = 1,825 \text{ г} ;$$

Рассчитаем, в каком объеме раствора HCl $\rho_2(\text{HCl}) = 1,10$ г/мл содержится 1,825 г соляной кислоты:

$$\omega = \frac{m(\text{в} - \text{ва})}{m(\text{р} - \text{ра})} \times 100\% ; \quad m(\text{р} - \text{ра}) = V \times \rho , \text{ г}$$

$$\omega = \frac{m(\text{в} - \text{ва})}{V \times \rho} \times 100\% ; \quad V = \frac{m(\text{в} - \text{ва}) \times 100\%}{\omega\% \times \rho} , \text{ мл}$$

$$V = \frac{1,825 \times 100}{20,39 \times 1,10} = 8,1 \text{ мл}$$

2 способ: по молярной концентрации раствора HCl.

$$f_{\text{э}}(\text{HCl}) = 1, \text{ тогда } C_{\text{э}}(\text{HCl}) = C(\text{HCl})$$

По закону эквивалентов, применяемого для растворов:

$$V_1 \times C_{\text{э}1} = V_2 \times C_{\text{э}2}$$

можно рассчитать объем исходного раствора HCl

$$V_2 = \frac{V_1 \times C_{\text{э}1}}{C_{\text{э}2}} = \frac{500 \times 0,1}{6,15} = 8,1 \text{ мл}$$

Отмерив цилиндром вычисленный объем концентрированного раствора HCl, переносим его в мерную колбу вместимостью 500 мл и разбавляем дистиллированной водой до метки. Полученный раствор перелить в склянку на 500 мл и тщательно перемешать.

Приготовление стандартного раствора тетрабората натрия $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7 \cdot 10 \text{ H}_2\text{O}$

В качестве установочного вещества для определения титра кислоты используют тетраборат натрия $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$, безводный карбонат натрия Na_2CO_3 , йодат калия KJO_3 . Наиболее удобен тетраборат натрия, так как путем перекристаллизации при 60°C и высушивании на воздухе эту соль легко получить химически чистой, точно соответствующей формуле $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$.



$$f_{\text{э}}(\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7) = \frac{1}{2}; \quad M(\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7 \cdot 10\text{H}_2\text{O}) = 381,4 \text{ г/моль};$$

$$M_{\text{э}}(\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7 \cdot 10\text{H}_2\text{O}) = 190,7 \text{ г/моль}.$$

Пример расчета.

Рассчитать массу навески $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$ для приготовления 200 мл раствора с $C_{\text{э}} = 0,1$ моль/л.

$V(\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7 \cdot 10\text{H}_2\text{O}) = 200$ мл	$M(\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7 \cdot 10\text{H}_2\text{O}) = 381,4$ г/моль
$C_{\text{э}}(\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7 \cdot 10\text{H}_2\text{O}) = 0,1$ моль/л	$f_{\text{э}}(\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7 \cdot 10\text{H}_2\text{O}) = \frac{1}{2}$
$m(\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7 \cdot 10\text{H}_2\text{O}) = ?$ г/моль	$M_{\text{э}}(\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7 \cdot 10\text{H}_2\text{O}) = 190,7$

$$m(\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7 \cdot 10\text{H}_2\text{O}) = C_{\text{э}} \times V \times M_{\text{э}}$$

$$m(\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7 \cdot 10\text{H}_2\text{O}) = 0,1 \times 0,2 \times 190,7 = 3,814 \text{ г}.$$

Порядок приготовления раствора

Рассчитать массу навески $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$ для приготовления 200 мл раствора с $C_{\text{э}} = 0,05$ моль/л.

Для приготовления раствора тетрабората натрия необходимо взвесить рассчитанную навеску соли.

Таблица 2. Результаты взвешивания.

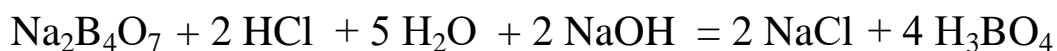
Масса пустого стаканчика на технических весах (г)	Масса стаканчика с навеской на технических весах (г)	Масса стаканчика с навеской на аналитических весах (г)	Масса стаканчика с остатками навески на аналитических весах (г)	Точная масса навески (г)
1	2	3	4	5
	Масса пустого стаканчика + масса рассчитанной навески =			(из 3 – 4)

1. Взвесить пустой стаканчик на технических весах.
2. Взвесить стаканчик с навеской на технических весах.

3. Взвесить стаканчик с навеской на аналитических весах.
4. Перенести навеску с помощью солевой воронки из стаканчика в мерную колбу на 200 мл.
5. Взвесить стаканчик с остатками навески на аналитических весах.
6. Рассчитать точную массу навески, взятую для приготовления раствора.
7. Обмыть воронку горячей дистиллированной водой из промывалки, объем в колбе не должен превышать $\frac{1}{3}$ колбы.
8. Добиться полного растворения вещества в колбе, затем остудить раствор под струей холодной воды.
9. Долить раствор в колбе холодной дистиллированной водой так, чтобы нижний край мениска лежал ровно на метке.
10. Закрыть колбу пробкой, раствор тщательно перемешать в течение 3 – 5 минут.
11. Рассчитать молярную концентрацию эквивалента ($C_{\text{Э}}$) приготовленного раствора и титр (T) раствора $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7 \cdot 10 \text{H}_2\text{O}$.

$$C_{\text{Э}} = \frac{m(\text{навески})}{V \times M_{\text{Э}}}, (\text{моль/литр}); \quad T = \frac{m(\text{навески})}{V}, (\text{г/мл});$$

Определение молярной концентрации эквивалента раствора соляной кислоты



Выбор индикатора: при достижении точки эквивалентности в растворе находится слабая борная кислота.

$$\text{pH} = \frac{1}{2} \text{pK}(\text{к-ты}) - \frac{1}{2} \lg C(\text{к-ты}) = \frac{9,24}{2} - \frac{1}{2} \lg 5 \times 10^{-2} = 5,3$$

Среда раствора кислая, для титрования подойдет индикатор метиловый красный $\text{pT} = 5,5$. Титрование можно проводить и с метилоранжем, т.к. его показатель титрования $\text{pT} = 4$, не выходит за пределы скачка титрования.

Порядок титрования:

1. Подготовка бюретки к работе. Вылить из бюретки воду. Ополоснуть бюретку дважды небольшим количеством приготовленного раствора соляной кислоты. Наполнить бюретку этим рас-

твором выше нулевого деления. Удалить пузырьки воздуха из капилляра бюретки.

2. Установить раствор в бюретке на нулевом делении. Для этого необходимо налить в нее кислоты несколько выше нулевого деления, снять воронку и выпустить избыток кислоты. Всякий раз, устанавливая раствор в бюретке на нулевом делении, не забывайте снимать воронку, так как капли с воронки будут изменять уровень жидкости в бюретке. Следите за тем, чтобы не было пузырьков воздуха в капилляре бюретки. Бюретка готова к работе, если уровень раствора установлен на нулевом делении и в капилляре отсутствуют пузырьки воздуха.

3. Приготовление «свидетеля». Отмерить цилиндром 40 мл дистиллированной воды, перенести в коническую колбу, добавить две капли метилоранжа и прилить из бюретки 1-2 капли кислоты до появления оранжевого окрашивания. Приготовленный «свидетель» используют в качестве образца при титровании, добиваясь, чтобы окраска титруемого раствора и «свидетеля», была одинаковой.

4. Ополоснуть пипетку Мора дважды небольшим количеством раствора тетрабората натрия. Набрать раствор в пипетку Мора выше нулевого деления, закрыть отверстие пипетки указательным пальцем и установить нулевое положение. В коническую колбу для титрования отмерить пипеткой Мора 20,00 мл раствора $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7$, добавить 1–2 капли индикатора метилоранжа. Раствор окрасится в светло-желтый цвет.

5. Оттитровать раствор буры раствором соляной кислотой. В колбу с раствором буры осторожно приливать раствор кислоты, постоянно перемешивая содержимое колбы круговыми движениями. Первые порции раствора (13 – 15 мл) можно приливать струей. Дальнейшее титрование нужно вести осторожно по каплям до появления оранжевой окраски не исчезающей в течение 30 секунд.

6. По делениям бюретки определить объем кислоты, пошедший на титрование с точностью до сотых долей мл. Титрование повторить 2–3 раза для получения сходящихся результатов.

Рассчитать средний объем кислоты:

$$V_1 (\text{HCl}) =$$

$$V_2 (\text{HCl}) =$$

$$V_3 (\text{HCl}) =$$

$$\frac{\quad}{V_{\text{ср.}} (\text{HCl})} =$$

(Разность между титрованиями не должна превышать более чем 0,1 мл, если разность между титрованиями будет больше, чем 0,1 мл, то это титрование в расчет не берется).

После каждого титрования колбу вымыть под струей холодной воды и затем ополоснуть дистиллированной водой. Долить раствор HCl в бюретку и установить на нулевом положении.

7. Зная молярную концентрацию эквивалента раствора буры, объем раствора буры, взятый для титрования; средний объем раствора кислоты, пошедший на титрование, рассчитать молярную концентрацию эквивалента раствора соляной кислоты по формуле:

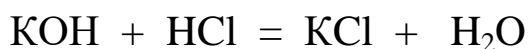
$$C_{\text{э}} (\text{HCl}) = \frac{C_{\text{э}} (\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7) \times V (\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7)}{V_{\text{ср.}} (\text{HCl})}; \text{ моль/л}$$

Контрольная задача:

Определение массы гидроксида калия в растворе

Этот анализ является контрольным, по его результатам судим о правильности стандартизации раствора HCl.

Стандартизованный раствор соляной кислоты может служить для определения содержания вещества в растворах щелочей и гидролитически щелочных солей.



$$m (\text{KOH}) = C_{\text{э}} (\text{KOH}) \times V (\text{KOH}) \times M_{\text{э}} (\text{KOH})$$

Учитывая то, что $C_{\text{э}} (\text{KOH}) \times V (\text{KOH}) = C_{\text{э}} (\text{HCl}) \times V (\text{HCl})$, массу KOH можно определить следующим образом:

$$m(\text{KOH}) = C_{\text{э}}(\text{HCl}) \times V(\text{HCl}) \times M_{\text{э}}(\text{KOH})$$

Контрольная задача KOH выдается в конической колбе для титрования. Добавить 1–2 капли индикатора метилоранжа. В бюретке раствор HCl довести до нулевого положения. Оттитровать раствор KOH раствором кислоты до оранжевой окраски.

По полученным данным рассчитать массу KOH в растворе

4.3.1.2. Лабораторная работа

Определение содержания азота в солях аммония методом обратного титрования.

Этот метод применяют, когда нет подходящего индикатора или когда основная реакция идет медленно. Например, для определения CaCO₃ в извести навеску вещества обрабатывают избытком титрованного раствора соляной кислоты.

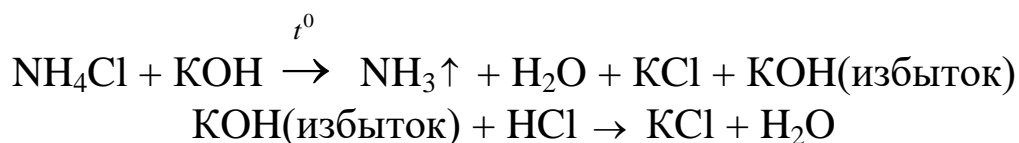


Оставшуюся после реакции соляную кислоту титруют раствором щелочи и тем самым определяют количество HCl, не вступивших в реакцию с CaCO₃. Зная взятые количества HCl, рассчитывают содержание CaCO₃ в пробе.

С помощью метода кислотно-основного титрования можно определить содержание азота в хлориде аммония. Непосредственно титровать соль аммония нельзя, из-за отсутствия скачка pH на кривой титрования. Поэтому приходится использовать метод обратного титрования.

Сущность метода заключена в том, что к раствору хлорида аммония добавляют избыток титрованного раствора щелочи.

Не вступившую в реакцию с хлоридом аммония щелочь, оттитровывают раствором хлороводородной кислоты HCl.



По объему кислоты, пошедшей на титрование щелочи, рассчитывают массу азота, а затем и массовую долю (%) азота в хлориде аммония по формуле (объем берем в мл):

$$\omega (N_2) = \frac{[C_э(KOH) \times V(KOH) - C_э(HCl) \times V(HCl)] \times M_э(N_2)}{m(NH_4Cl)}$$

Ход работы:

Приготовить 200 мл приблизительно 0,1 н. раствора хлорида аммония. Рассчитать массу хлорида аммония, необходимую для приготовления 200 мл 0,1 н. раствора.

Подготовить таблицу № 2 для записи результатов взвешивания.

1. Взвесить пустой стаканчик на технических весах.
2. Взвесить стаканчик с NH_4Cl на технических весах, а затем – на аналитических весах.
3. Перенести навеску с помощью солевой воронки из стаканчика в мерную колбу на 200 мл.
4. Взвесить стаканчик с остатками навески на аналитических весах.
5. Рассчитать точную массу навески, взятую для приготовления раствора.
6. Обмыть воронку дистиллированной водой из промывалки, объем в колбе не должен превышать $\frac{1}{3}$ колбы, добиться полного растворения вещества в колбе.
7. Долить раствор в колбе холодной дистиллированной водой так, чтобы нижний край мениска лежал ровно на метке. Закрыть колбу пробкой, раствор тщательно перемешать.
8. Ополоснуть пипетку Мора полученным раствором и перенести 20 мл раствора NH_4Cl в колбу для титрования, добавить 40 мл титрованного раствора KOH . Колбу закрыть воронкой и кипятить раствор до полного удаления NH_3 . Полноту удаления аммиака проверить влажной красной лакмусовой бумажкой. Если лакмусовая бумажка не синееет, то аммиак удален полностью.
9. Раствор охладить до комнатной температуры, воронку ополоснуть дистиллированной водой с внутренней и внешней стороны над колбой. Добавить к раствору 1 – 2 капли фенолфталеи-

на и титровать раствором соляной кислоты до полного исчезновения окраски индикатора.

10. Записать объем кислоты, пошедший на титрование. Повторить титрование три раза. Рассчитать средний объем кислоты.
11. Рассчитать массовую долю азота в хлориде аммония.

4.3.1.3. Лабораторная работа

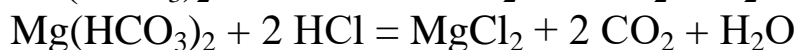
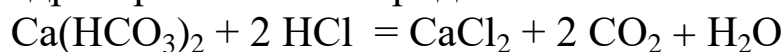
Определение карбонатной жесткости воды

Природная вода из-за наличия в ней различных растворимых солей кальция и магния обладает жесткостью. Различают жесткость устранимую (временную), которая устраняется кипячением и неустранимую (постоянную), которая не устраняется кипячением

Устранимая жесткость обусловлена наличием в воде гидрокарбонатов кальция и магния, которые при кипячении разлагаются с выделением углекислого газа и осадка карбонатов



Постоянная жесткость воды обусловлена присутствием в воде сульфатов и хлоридов кальция и магния. Устранимая жесткость определяется титрованием воды соляной кислотой, которая переводит гидрокарбонаты в хлориды:



В точке эквивалентности среда становится кислой, поэтому титрование ведут в присутствии метилового оранжевого.

Ход работы:

В коническую колбу с помощью цилиндра отмерить 100 мл водопроводной воды, добавить 2 капли индикатора и титровать раствором соляной кислоты до перехода окраски в бледно-розовую. Титрование повторить не менее трех раз. Записать результаты

Объем воды, мл	Объем раствора HCl, мл
100	V ₁ =
100	V ₂ =

Из полученных результатов вычислить среднее значение объема раствора соляной кислоты. Чтобы вычислить жесткость воды в тысячных долях молярной массы эквивалента солей кальция и магния на один литр воды (ммоль/л), находят молярную концентрацию эквивалента солей и умножают ее на 1000.

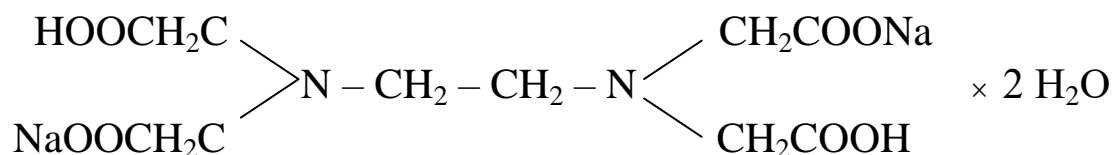
$$Ж = \frac{C_э(HCl) \times V(HCl) \times 1000}{V(H_2O)}$$

Различают воду мягкую (жесткость ее меньше 2 ммоль/л), средней жесткости (жесткость 2 – 10 ммоль/л) и жесткую (жесткость больше 10 ммоль/л)/

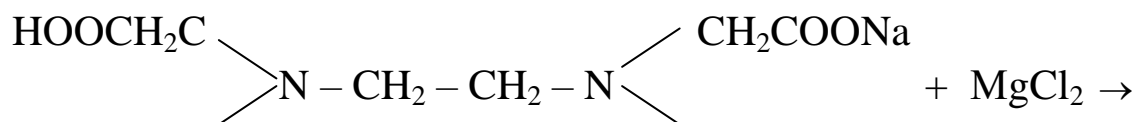
4.3.2. Комплексометрическое титрование

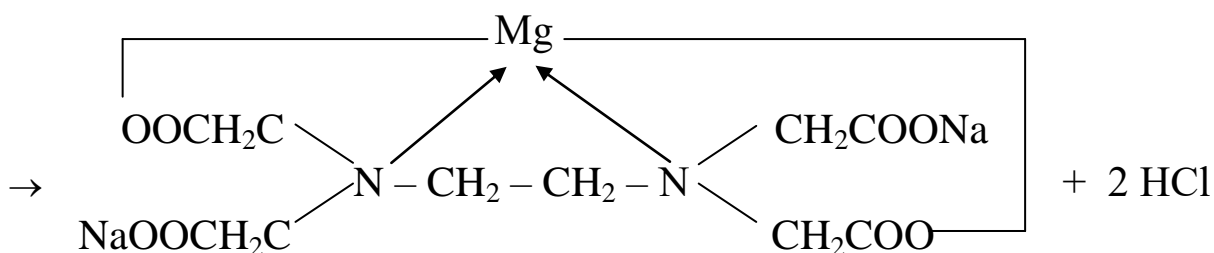
Комплексометрический метод основан на реакции образования внутрикомплексных соединений ионов металлов с некоторыми органическими веществами. При этом образуется устойчивое, хорошо растворимое в воде внутрикомплексное соединение.

В практике анализа наиболее часто применяют комплексон III (ЭДТА) – динатриевая соль этилендиаминтетрауксусной кислоты (комплексон III или трилон-Б), $Na_2C_{10}H_{14}O_8N_2 \times 2H_2O$ (сокращенно $Na_2[H_2Y]$).



Образование комплексом III внутрикомплексного соединения с ионами Ca^{2+} и Mg^{2+} происходит путем замещения металлом атомов водорода карбоксильных групп и одновременно взаимодействия катиона с атомами азота аминогрупп (за счет образования координационной связи):





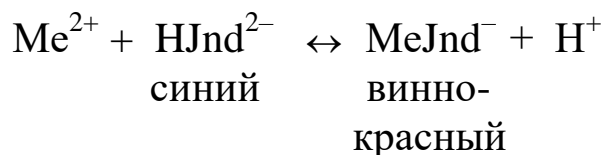
(сплошными линиями здесь показаны обычные связи, а стрелками – координационные).

$M_{\text{э}} (\text{MgCl}_2) = f_{\text{э}} \times M (\text{MgCl}_2)$; $f_{\text{э}} = \frac{1}{2}$, т.к. в ходе реакции вытесняется два иона водорода.

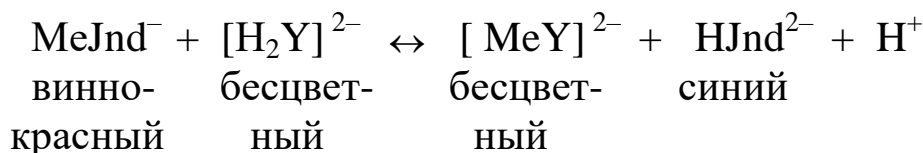
Точка эквивалентности определяется при помощи индикаторов. Такими индикаторами являются эриохром черный и мурексид. Это органические красители, образующие с катионами металлов окрашенные комплексные соединения.

4.3.2.1. Лабораторная работа Определение общей жесткости воды

Общая жесткость воды обусловлена наличием в ней ионов кальция и магния. Индикатор хромоген черный специальный ЕТ-00 ($\text{C}_{20}\text{H}_{13}\text{O}_7\text{N}_3\text{S}$) в щелочной среде образует анион HJnd^{2-} , имеет синюю окраску. С катионами Ca^{2+} и Mg^{2+} он образует комплекс винно-красного цвета:



При последующем титровании комплексом III этот комплекс разрушается: ионы металла связываются комплексом в более прочное комплексное соединение, а анионы индикатора переходят в раствор, сообщая ему синюю окраску:



В результате этого винно-красная окраска раствора сменяется синей. Наиболее четко она изменяется в щелочной среде, при рН 8 – 10. Поэтому к титруемому раствору добавляют аммонийную буферную смесь ($\text{NH}_4\text{OH} + \text{NH}_4\text{Cl}$), которая нейтрализует выделяющиеся при реакции ионы H^+ .

Ход работы:

1. Заполнить бюретку трилоном-Б (комплексон III) с $C_{\text{Э}} = 0,05$ моль/л.
2. В коническую колбу на 250 мл с помощью мерного цилиндра отмерить 50 мл водопроводной воды, отмерить 50 мл дистиллированной воды и тоже внести в колбу.
3. Добавить 10 мл аммонийной буферной смеси и на кончике шпателя индикатор хромоген черный (эриохром черный Т), все перемешать. Цвет раствора должен быть винно-красный.
4. Титровать воду раствором трилона Б до перехода винно-красной окраски в сине-зеленую. Повторить титрование 2 – 3 раза.
5. Рассчитать общую жесткость воды по формуле:

$$Ж = \frac{V_{\text{ср.}}(\text{трилон Б}) \times C_{\text{Э}}(\text{трилон Б})}{V(\text{H}_2\text{O})} \times 1000; \text{ ммоль/л.}$$

Определение количества ионов Ca^{2+} в воде (жесткость по кальцию)

1. Заполнить бюретку трилоном-Б (комплексон III) с $C_{\text{Э}} = 0,05$ моль/л.
2. В коническую колбу на 250 мл с помощью мерного цилиндра отмерить 50 мл водопроводной воды, отмерить 50 мл дистиллированной воды и тоже внести в колбу.
3. Добавить 10 мл 2 н. раствора NaOH и на кончике шпателя индикатор мурексид, все перемешать. Цвет раствора должен быть малиновым.
4. Титровать воду раствором трилона-Б до перехода малиновой окраски в фиолетовую.
5. Повторить титрование 2 – 3 раза.
6. Рассчитать жесткость воды по кальцию по формуле:

$$Ж = \frac{V_{ср.}(трилон Б) \times C_{э}(трилон Б)}{V(H_2O)} \times 1000; \text{ ммоль/л.}$$

Определение количества ионов Mg^{2+} в воде (жесткость по магнию)

$$Ж (Mg^{2+}) = Ж \text{ общ.} - Ж (Ca^{2+})$$

Вода считается мягкой, если жесткость ее менее 2 ммоль/литр; средней жесткости, если жесткость – 2...10 ммоль/литр; и жесткой, если жесткость ее более 10 ммоль/литр; пригодная в пищу, если жесткость – до 7 ммоль/л.

4.3.2.2. Лабораторная работа

Определение примесей магния в калийных удобрениях

Все калийные удобрения представляют собой растворимые соли калия. Сырьем для их производства служат водорастворимые минералы, содержащие магний. Калийные удобрения практически не содержат кальция, поэтому определение магния в них возможно прямым титрованием водных растворов удобрений комплексом-III в присутствии хромогена черного. Вместо удобрений можно использовать искусственные смеси солей калия и магния с различной массовой долей последнего.

Порядок выполнения работы.

На теххимических весах взять навеску в 2,00 г калийного удобрения или смеси солей калия и магния (в отношении примерно 100:1). Перенести навеску в мерную колбу емкостью 200 мл, растворить, довести водой до метки, перемешать. 20 мл полученного раствора перенести в колбу для титрования, добавить 5 мл аммонийной буферной смеси, прибавить на кончике шпателя хромогена черного и оттитровать 0,05 М раствором трилона-Б до перехода винно-красной окраски в синюю.

Содержание магния в калийных удобрениях принято пересчитывать на оксид магния.

$$m(MgO) = \frac{C_{\text{э}} \times V_1 \times M_{\text{э}}(MgO) \times V(\text{колбы})}{V_2 \times 1000}, \text{ г.}$$

где: $C_{\text{э}}$ – молярная концентра эквивалента трилона-Б, моль/л.

V_1 – объем раствора трилона-Б, пошедший на титрование, мл.

V_2 – объем анализируемого раствора, взятый для титрования, мл.

$V(\text{колбы})$ – общий объем анализируемого раствора, мл.

Содержание оксида магния в массовых долях (%)

$$\omega(MgO) = \frac{C_{\text{э}} \times V_1 \times M_{\text{э}}(MgO) \times V(\text{колбы}) \times 100}{V_2 \times 1000 \times m(\text{навески})}, \%$$

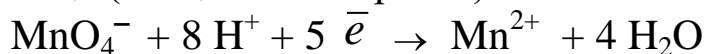
где: $m(\text{навески})$ – масса навески, г.

Содержание Mg в пересчете на MgO должно составлять от 1,0 до 1,5%.

4.3.3. Перманганатометрическое титрование

Метод перманганатометрии основан на реакциях восстановления ионов перманганата. Восстановление может проводиться как в кислой среде, так и в щелочной или нейтральной среде.

В *сильнокислых растворах* перманганат-ион (имеющий малиново-фиолетовую окраску) восстанавливается до иона двухвалентного марганца (бесцветная окраска).



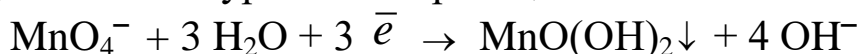
Фактор эквивалентности перманганата калия в кислой среде $f_{\text{э}} = 1/5$, молярная масса эквивалента KMnO_4 :

$$M_{\text{э}}(\text{KMnO}_4) = f_{\text{э}} \times M = \frac{158}{5} = 31,61 \text{ г/моль.}$$

Окислительный потенциал пары $\text{MnO}_4^-/\text{Mn}^{2+}$ сильно зависит от pH раствора и определяется по формуле:

$$E = E^0 = \frac{0,059}{5} \lg \frac{[\text{MnO}_4^-][\text{H}^+]^8}{[\text{Mn}^{2+}]}$$

В нейтральной или слабощелочной средах восстановление MnO_4^- идет согласно уравнению реакции:

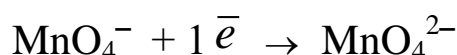


$$f_{\text{Э}} = \frac{1}{3}, \quad M_{\text{Э}} (\text{KMnO}_4) = f_{\text{Э}} \times M = \frac{158}{3} = 52,6 \text{ г/моль.}$$

т. е. ион MnO_4^- восстанавливается до Mn^{4+} .

Образующийся $\text{MnO}(\text{OH})_2$ представляет собой бурый осадок, присутствие которого в растворе затрудняет определение точки эквивалентности.

В сильнощелочной среде восстановление MnO_4^- идет до Mn^{6+} , малиново-фиолетовая окраска раствора переходит в зеленую.



$$f_{\text{Э}} = 1, \quad M_{\text{Э}} (\text{KMnO}_4) = M (\text{KMnO}_4) = 158 \text{ г/моль.}$$

Кроме того, окислительная способность перманганата калия в кислой среде гораздо выше, чем в щелочной или нейтральной. Поэтому титрование перманганата калия, чаще всего, проводят в кислой среде, т. к. стандартный потенциал пары $\text{E MnO}_4^-/\text{Mn}^{2+} = + 1,51 \text{ В}$ гораздо выше, чем стандартный потенциал пары $\text{E MnO}_4^-/\text{MnO}_2 = + 0,58 \text{ В}$.

4.3.3.1. Лабораторная работа

Определение массы железа в растворе соли Мора

Приготовление и хранение раствора перманганата калия KMnO_4

Титрование перманганата калия проводят без индикатора, так как одна капля раствора KMnO_4 даже при концентрации его, равной 0,01 моль/л окрашивает в конце титрования раствор в отчетливо розовый цвет. Перманганат калия всегда содержит примеси продуктов его восстановления (MnO_2). Кроме того, он легко разлагается под влиянием восстановителей – аммиака, органических веществ, попадающих в воду с пылью. Вследствие этого концентрация раствора KMnO_4 первое время после пригото-

ния несколько уменьшается. Следовательно, раствор перманганата калия готовят как стандартизованный.

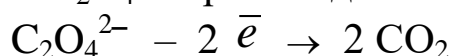
Рассчитать объем V концентрированного раствора KMnO_4 , необходимого для приготовления 400 мл KMnO_4 , с $C_{\text{э}} = 0,02$ моль/л.

Отмерить в стакан на 400 мл вычисленный объем концентрированного KMnO_4 и разбавить дистиллированной водой до метки. Приготовленный раствор перелить в склянку на 500 мл и тщательно перемешать.

Приготовление стандартного раствора оксалата натрия

Для установки титра раствора KMnO_4 используется $\text{Na}_2\text{C}_2\text{O}_4$, или $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4 \cdot 2 \text{H}_2\text{O}$, или $(\text{NH}_4)_2\text{C}_2\text{O}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$.

Окисление ионов $\text{C}_2\text{O}_4^{2-}$ происходит по схеме:



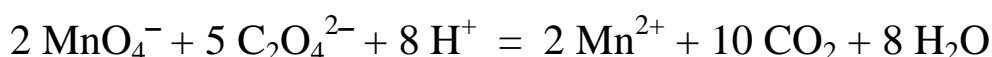
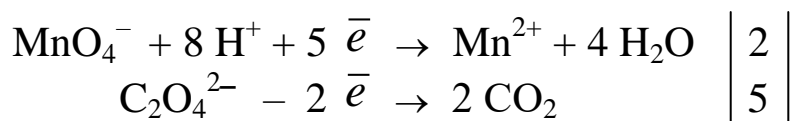
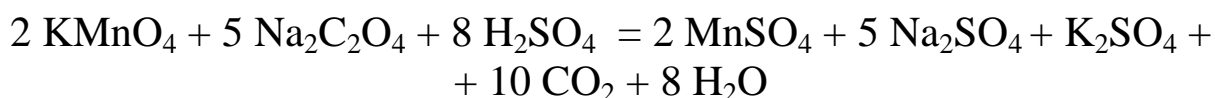
Следовательно:

$$f_{\text{э}} = \frac{1}{2}, \quad M_{\text{э}}(\text{Na}_2\text{C}_2\text{O}_4) = f_{\text{э}} \times M(\text{Na}_2\text{C}_2\text{O}_4) = \frac{134}{2} = 67 \text{ г/моль.}$$

Рассчитать массу навески $\text{Na}_2\text{C}_2\text{O}_4$, для приготовления 200 мл раствора $C_{\text{э}} = 0,02$ моль/л.

Начертить таблицу № 2. Результаты взвешивания записать в таблицу. Рассчитать точную массу навески (m) оксалата натрия $\text{Na}_2\text{C}_2\text{O}_4$, молярную концентрацию эквивалента ($C_{\text{э}}$) приготовленного раствора и титр (T) раствора.

Определение молярной концентрации эквивалента раствора перманганата калия KMnO_4



Подготовить бюретку к работе. В бюретке – перманганат калия KMnO_4 . В отличие от бесцветных растворов, нулевое положение и остальные отчеты ведутся с KMnO_4 не по нижнему, а по верхнему мениску.

Ополоснуть пипетку Мора раствором оксалата натрия. В коническую колбу для титрования пипеткой Мора отмерить 20 мл раствора $\text{Na}_2\text{C}_2\text{O}_4$ и 10 мл 2 н раствора H_2SO_4 . Раствор нагреть на электроплитке до $t \approx 70^\circ\text{C}$. Не кипятить. Титруем горячий раствор $\text{Na}_2\text{C}_2\text{O}_4$. Из бюретки по каплям добавляем KMnO_4 до бледно-розовой окраски. Первые капли KMnO_4 обесцвечиваются очень медленно, каждую следующую каплю прибавляем только после того, как исчезнет окраска от предыдущей капли. Титрование проводят не менее трех раз, до близких данных. Рассчитать молярную концентрацию эквивалента перманганата калия по формуле:

$$C_{\text{Э}}(\text{KMnO}_4) = \frac{C_{\text{Э}}(\text{Na}_2\text{C}_2\text{O}_4) \times V(\text{Na}_2\text{C}_2\text{O}_4)}{V_{\text{сп.}}(\text{KMnO}_4)}; \text{ моль/л.}$$

**Контрольная задача:
Определение массы Fe^{2+} в растворе**



Закончить уравнение реакции восстановления KMnO_4 раствором FeSO_4 .

Контрольная задача выдается в колбе для титрования (титрование разовое). К исследуемому раствору FeSO_4 добавить 10 мл 2 н раствора H_2SO_4 (не греть) и сразу же титровать раствором KMnO_4 до бледно-розовой окраски.

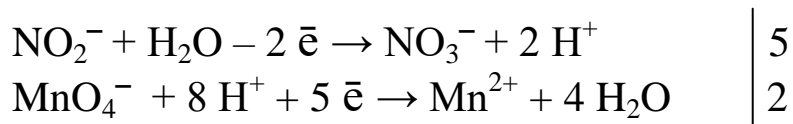
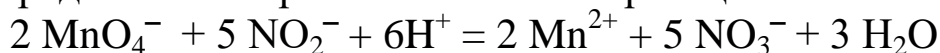
Рассчитать массу Fe^{2+} в растворе.

$$m(\text{Fe}^{2+}) = \frac{C_{\text{Э}}(\text{KMnO}_4) \times V(\text{KMnO}_4) \times M_{\text{Э}}(\text{Fe}^{2+})}{1000}; \text{ г.}$$

4.3.3.2. Лабораторная работа

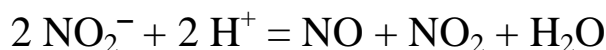
Определение массовой доли нитрит-иона в техническом нитрите калия

Определение нитритов основано на реакции:



$$f_{\text{э}}(\text{KNO}_2) = \frac{1}{2}$$

Нитриты в кислой среде разлагаются по уравнению реакции:



Поэтому кислый раствор перманганата титруют раствором нитрита.

Приготовление раствора нитрита калия.

Рассчитайте навеску технического нитрита калия для приготовления 200 мл раствора с $C_{\text{э}} = 0,05$ моль/л.

На аналитических весах берут рассчитанную навеску нитрита калия, количественно переносят в мерную колбу, емкостью 200,0 мл, растворяют небольшим количеством воды и доводят раствор до метки дистиллированной водой. Тщательно перемешивают. Этим раствором заполняют бюретку.

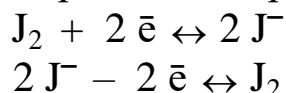
В колбу для титрования помещают 20,00 мл стандартизованного раствора KMnO_4 , прибавляют 10,00 мл раствора H_2SO_4 ($C_{\text{э}} = 2$ моль/л), смесь слегка подогревают и титруют раствором нитрита калия до обесцвечивания. По бюретке фиксируют объем раствора KNO_2 , пошедший на титрование. Титрование повторяют еще 2 – 3 раза.

Массовую долю нитрит-иона рассчитывают по формуле:

$$\omega(\text{NO}_2^-) = \frac{V(\text{KMnO}_4) \times C_{\text{э}}(\text{KMnO}_4)}{V_{\text{сп}}(\text{KNO}_2)} \times \frac{M_{\text{э}}(\text{NO}_2^-) \times V(\text{колбы}) \times 100\%}{m_{\text{навески}}(\text{KNO}_2)}$$

4.3.4. Иодометрия

Иодометрией называется метод титриметрического (объемного) анализа, в основе которого лежат реакции:



Методом иодометрии можно определить как окислители, так и восстановители.

Определение окислителей.

Иодометрическим методом определяют те окислители, стандартный электродный потенциал которых больше $E^\circ(\text{J}_2/2\text{J}^-)$, т.е. которые окисляют J^- до J_2 . Чаще всего определяют перманганаты, бихроматы, свободные галогены, соли меди (II), соли железа (III).

Окислители реагируют с избытком КJ в кислой среде. Выделившийся при этом йод титруют раствором тиосульфата натрия с точно известной концентрации. Количество определяемого окислителя эквивалентно количеству тиосульфата, пошедшего на титрование йода. Рабочим раствором в этом методе будет раствор тиосульфата натрия.

Определение восстановителей.

Этим методом определяют сульфиты, сульфиды, хлорид олова (II). Рабочим раствором является раствор J_2 . Обычно используют метод обратного титрования (титрование по остатку).

Условия проведения иодометрического титрования

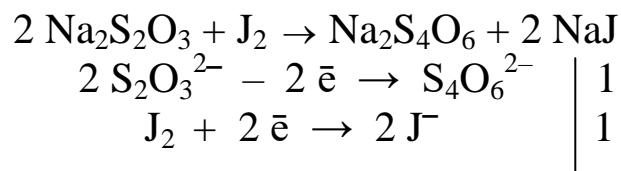
1. Титрование проводят на холоду, т.к. при нагревании йод может частично улетучиться.
2. Нельзя вести титрование в щелочной среде, т.к. йод реагирует со щелочами: $\text{J}_2 + 2 \text{OH}^- \rightarrow \text{J}^- + \text{JO}^- + \text{H}_2\text{O}$
3. При определении окислителей используется значительный избыток КJ. Растворимость J_2 в воде незначительна, а КJ повышает растворимость J_2 .
4. Скорость реакции между КJ и окислителем недостаточно велика, поэтому к титрованию выделившегося йода приступают по истечении некоторого времени.
5. Реакционную смесь до начала титрования хранят в темном месте, т.к. на свету ускоряется окисление J^- до J_2 .

6. В качестве индикатора используется крахмал, который прибавляют к раствору в конце титрования. Титрование ведут до исчезновения синей окраски крахмала.

4.3.4.1. Лабораторная работа

Определение активного хлора в белильной извести

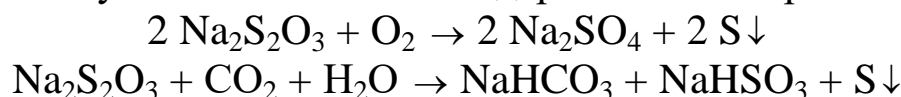
Приготовление раствора тиосульфата натрия $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$



$$\begin{aligned}
 f_{\text{э}} &= 1; & M_{\text{э}}(\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3) &= M(\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3) \\
 & & M(\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}) &= 248 \text{ г/моль.}
 \end{aligned}$$

Учитывая высокую чувствительность крахмала к свободному йоду, в иодометрии употребляют рабочие растворы небольшой концентрации (0,02 – 0,01 моль/л).

Тиосульфат натрия в процессе хранения разлагается под действием тиобактерий, кислорода и углекислого газа воздуха и воды, поэтому его готовят как стандартизованный раствор.

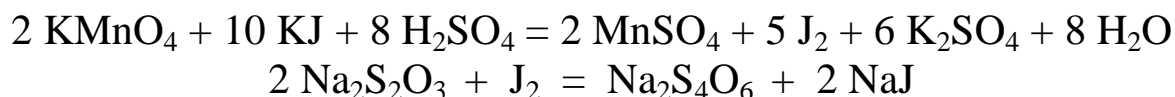


Рассчитать массу навески тиосульфата натрия ($\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$) для приготовления 250 мл раствора $C_{\text{э}} = 0,02$ моль/л.

$$\begin{array}{l}
 C_{\text{э}}(\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3) = 0,02 \text{ моль/л} \\
 V(\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3) = 250 \text{ мл} = 0,25 \text{ л} \\
 \hline
 m(\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3) = ?
 \end{array}$$

Раствор тиосульфата натрия стандартизуют или по дихромату калия или по перманганату калия.

Стандартизация титра раствора тиосульфата натрия по перманганату калия



В коническую колбу для титрования прилить 10 мл 10 % раствора КJ, 10 мл 2 н раствора H_2SO_4 , 20 мл титрованного раствора KMnO_4 , приготовленного на прошлом занятии.

Дать раствору постоять 5 минут в темном месте для завершения реакции. Титровать раствором тиосульфата натрия до светло-желтой окраски, затем добавить 1 мл крахмала и продолжить титрование тиосульфатом натрия до исчезновения синей окраски.

Титрование повторить не менее 3 раз.

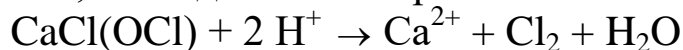
По среднему объему $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ рассчитать эквивалентную концентрацию тиосульфата натрия.

$$C_{\text{э}}(\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3) = \frac{C_{\text{э}}(\text{KMnO}_4) \times V(\text{KMnO}_4)}{V_{\text{сп.}}(\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3)}$$

Контрольная задача:

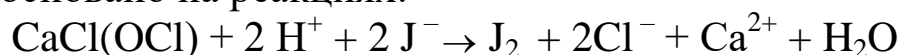
а). Определение активного хлора в белильной извести

Белильная известь представляет собой смесь солей $\text{CaCl}(\text{OCl})$, CaCl_2 и CaCO_3 . Если на белильную известь подействовать кислотой, то выделится хлор.

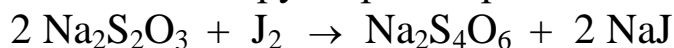


По количеству этого «активного хлора» судят о качестве белильной извести.

Определение содержания «активного хлора» в белильной извести основано на реакциях:



Выделившийся йод титруют раствором $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$.



На технических весах взвесить навеску белильной извести около 0,5 г. Навеску белильной извести тщательно растирают с

небольшим количеством воды в ступке, после чего количественно переносят через воронку в мерную колбу на 200 мл, тщательно сливают туда же остатки вещества со ступки, пестика и воронки. Содержимое колбы разбавляют до метки дистиллированной водой и взбалтывают. Отбирают пипеткой 20,00 мл суспензии в колбу для титрования, прибавляют 10 мл 10% раствора КJ и 10 мл раствора HCl. Выделившийся йод сразу титруют раствором Na₂S₂O₃ до соломенно-желтого цвета; добавляют 1 мл крахмала и продолжают титрование раствором Na₂S₂O₃ до исчезновения синей окраски. Рассчитать средний объем тиосульфата натрия, пошедшего на титрование и определить массовую долю активного хлора по формуле:

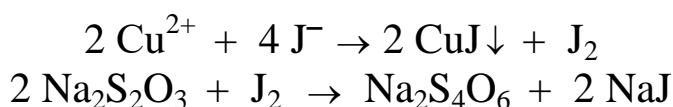
$$\omega (Cl_2) = \frac{C_э(Na_2S_2O_3) \times V_{сп.}(Na_2S_2O_3) \times M_э(Cl_2) \times V(колбы) \times 100\%}{1000 \times V(пипетки) \times m(CaCl(OCl))}$$

$$\omega (Cl_2) = \frac{C_э(Na_2S_2O_3) \times V_{сп.}(Na_2S_2O_3) \times M_э(Cl_2) \times 200 \times 100\%}{1000 \times 20 \times m(CaCl(OCl))}$$

$$\omega (Cl_2) = \frac{C_э(Na_2S_2O_3) \times V_{сп.}(Na_2S_2O_3) \times M_э(Cl_2)}{m(CaCl(OCl))}$$

б). Определение массы Cu²⁺ в растворе

Иодометрическое титрование меди (II) основано на реакции:



Метод пипетирования

К выданному контрольному раствору в мерную колбу на 200 мл добавить 15 мл 2 н раствора уксусной кислоты и довести объем до метки дистиллированной водой.

Для анализа пипеткой Мора берут 20 мл раствора, содержащего медь, переносят в колбу для титрования, прибавить 10 мл 10% раствора КJ и оставить в темном месте на 5 минут. Выделившийся йод титруют раствором Na₂S₂O₃ до светло-желтой

окраски, затем добавляют 1 мл крахмала и продолжают титрование тиосульфатом натрия до исчезновения синей окраски.

Титрование повторить не менее 3 раз.

Рассчитать массу меди (II) в растворе сульфата меди.

$$m(\text{Cu}^{2+}) = \frac{C_{\text{э}}(\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3) \times V(\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3) \times M_{\text{э}}(\text{Cu}^{2+}) \times V(\text{колбы})}{1000 \times V(\text{пипетки})}$$

Метод отдельных навесок

К выданному контрольному раствору в колбе для титрования добавить 10 мл 2 н раствора серной кислоты, прибавить 10 мл 10% раствора КJ и оставить в темном месте на 5 минут. Выделившийся йод титруют раствором $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ до светло-желтой окраски, затем добавляют 1 мл крахмала и продолжают титрование тиосульфатом натрия до исчезновения синей окраски.

Рассчитать массу меди (II) в растворе сульфата меди.

$$m(\text{Cu}^{2+}) = \frac{C_{\text{э}}(\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3) \times V(\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3) \times M_{\text{э}}(\text{Cu}^{2+})}{1000}$$

4.4. Осадительное титрование

Метод осадительного титриметрического анализа основан на реакциях образования осадков малорастворимых соединений. В методах осаждения используются реакции, отвечающие следующим требованиям:

1. Реакция должна протекать строго по уравнению и без побочных процессов.

2. Достаточно малая растворимость осадка и быстрота его образования при добавлении титранта.

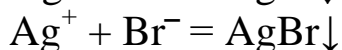
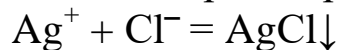
3. Минимальное соосаждение примесей

4. Наличие индикатора, позволяющего фиксировать конец титрования. Наименование отдельных методов осаждения происходит от названий применяемых растворов. Например: метод, использующий раствор нитрата серебра – аргентометрия; раствор нитрата ртути – меркурометрия; раствор хлорида бария – бариметрия и т.д.

4.4.1. Аргентометрическое титрование

4.4.1.1. Лабораторная работа Определение массы хлорид-иона

Метод основан на реакции осаждения ионов Cl^- и Br^- катионами серебра с образованием малорастворимых осадков.



Рабочим раствором является раствор нитрат серебра. Нитрат серебра неустойчив при хранении, поэтому его готовят как стандартизованный раствор.

1. Приготовление раствора нитрата серебра

$M(\text{AgNO}_3) = 169,9$ г/моль; $M_{\text{э}}(\text{AgNO}_3) = M = 169,9$ г/моль.

Нитрат серебра является дефицитным реактивом, поэтому его готовят с концентрацией $0,01 - 0,02$ моль/л. Раствор хранят в склянках из темного стекла. На свету нитрат серебра разлагается с выделением свободного серебра.

Рассчитанную навеску нитрата серебра взвешивают на технических весах, переносят в мерную колбу, растворяя ее в небольшом количестве воды, а затем доводят объем водой до метки.

2. Приготовление стандартного раствора хлорида натрия.

$M(\text{NaCl}) = 58,5$ г/моль, $M_{\text{э}}(\text{NaCl}) = 58,5$ г/моль.

Рассчитанную навеску NaCl взвешивают на аналитических весах и переносят в мерную колбу, растворяя ее в небольшом количестве воды, а затем доводят объем водой до метки.

Молярную концентрацию эквивалента раствора NaCl рассчитывают по формуле:

$$C_{\text{э}}(\text{NaCl}) = \frac{m(\text{NaCl})}{V \times M_{\text{э}}(\text{NaCl})}$$

3. Стандартизация раствора нитрата серебра.

Бюретку заполняют раствором нитрата серебра. В колбу для титрования помещают $20,00$ мл стандартного раствора NaCl и добавляют 1 мл 5% -ного раствора K_2CrO_4 и титруют раствором AgNO_3 при энергичном перемешивании. Титрование заканчивают, когда чисто желтый цвет жидкости со взмученным в ней осадком приобретает красно-бурый оттенок.

Содержимое колбы после окончания титрования сливают в специально предназначенный для этого сосуд.

Молярную концентрация эквивалента AgNO_3 рассчитывают по формуле:

$$C_{\text{э}}(\text{AgNO}_3) = \frac{C_{\text{э}}(\text{NaCl}) \times V(\text{NaCl})}{V(\text{AgNO}_3)}$$

Контрольная задача.

Определите массу хлорид-аниона в контрольном растворе (метод отдельных навесок.)

К выданному контрольному раствору хлорида добавьте 1 мл 5% раствора K_2CrO_4 и оттитруйте раствором нитрата серебра.

$$m(\text{Cl}^-) = \frac{C_{\text{э}}(\text{AgNO}_3) \times V(\text{AgNO}_3) \times M_{\text{э}}(\text{Cl}^-)}{1000}$$

Вопросы и задачи.

1. В чем сущность гравиметрического и титриметрического анализа?
2. Перечислите все способы выражения состава растворов.
3. Что такое точка эквивалентности и как ее определяют?
4. Почему индикаторы изменяют свою окраску в разных средах?
5. В чем заключается правило выбора индикатора для каждого случая титрования?
6. Имеется 0,1205 н раствор H_2SO_4 . Определите его титр. Ответ: 0,0059 г/мл.
7. На титрование 20,00 мл раствора HNO_3 затрачено 15,00 мл 0,1200 н раствора NaOH . Вычислите молярную концентрацию эквивалента, титр и массу HNO_3 в 250 мл раствора. Ответ: $C_{\text{э}} = 0,09$ моль/л; $T = 0,005672$ г/мл; $m = 1,418$ г.
8. Какова молярная концентрация эквивалента раствора $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4 \cdot 2 \text{H}_2\text{O}$, полученного растворением 1,7334 г ее в мерной колбе объемом 250 мл? Ответ: 0,1100 моль/л

ГЛАВА 5. Физико-химические методы анализа

5.1. Классификация методов

Физико-химические методы анализа подразделяются на электрохимические и оптические методы.

К группе **электрохимических методов** относятся:

Потенциометрия - метод основан на измерении электродвижущей силы (ЭДС) электродвижущего элемента.

Кондуктометрия – метод основан на измерение электрической проводимости с ростом концентрации.

Кулонометрия – в кулонометрических методах определяют количество электричества, которое расходуется в ходе электрохимической реакции.

Термометрическое титрование – основано на измерении теплового эффекта реакции титрования или величин пропорциональных этому тепловому эффекту. Существуют и другие методы.

Оптические методы анализа основаны на измерении показателей оптических свойств анализируемых веществ.

К группе оптических методов анализа относятся следующие методы:

Абсорбционная спектроскопия - основана на измерении количества света, поглощенного исследуемым раствором, и изучении спектров поглощения вещества, являющихся его индивидуальной характеристикой. Различают фотокolorиметрический и спектрофотометрический методы.

Фотокolorиметрический метод основан на определении спектра поглощения или измерении светопоглощения в видимой части спектра. При этом в качестве источника света применяют или свет обычной лампы накаливания ("белый" свет) или же "белый" свет, пропущенный предварительно через широкополосные светофильтры.

Спектрофотометрический метод основан на определении спектров поглощения или измерении светопоглощения (в ультрафиолетовой, видимой и инфракрасной областях спектра) при строго определенной длине волны (монохроматическое излуче-

ние).

Нефелометрия - основана на измерении интенсивности света, отраженного или рассеянного суспензией определяемого вещества.

Турбидиметрия - основана на измерении интенсивности света, прошедшего через мутный раствор, содержащий частицы определяемого вещества.

Люминесцентный анализ - основан на измерении интенсивности света, излучаемого веществом вследствие люминесценции.

Эмиссионный спектральный анализ - это физический метод определения химического состава вещества по его спектру, испускаемому возбужденными атомами или молекулами (например, электрической дугой, высоковольтной искрой).

Пламенная фотометрия - является разновидностью эмиссионного спектрального анализа. Этот метод основан на измерении интенсивности излучения атомов, возбужденных нагреванием вещества в пламени. Для этого раствор анализируемого вещества вводят в виде аэрозоля в пламя горелки. При этом возникает излучение определенной длины волны.

Рефрактометрия - основана на измерении коэффициента преломления света определяемым веществом.

Поляриметрия - основана на изучении вращения плоскости поляризации света анализируемым веществом.

5.2. Электрохимические методы анализа

5.2.1. Потенциометрический анализ

Потенциометрия – раздел аналитической химии, в котором концентрацию определяемого иона находят по величине электродвижущей силы (ЭДС) гальванического элемента.

$$ЭДС = E_1 - E_2 ;$$

где: E_1 и E_2 – потенциалы двух типов электродов измерительного и электрода сравнения.

Электродный потенциал в потенциометрии рассчитывается по уравнению Нернста:

$$E = E^{\circ} + \frac{2,3 \times R \times T}{n \times F} \lg \frac{a_{\text{окисл.}}}{a_{\text{восст.}}};$$

- где: E° – стандартный электродный потенциал, В;
 R – универсальная газовая постоянная, 8,314 Дж/град×моль;
 T – абсолютная температура, Т;
 n – число электронов, участвующих в данной электродной реакции;
 F – число Фарадея, 96500 К;
 $a_{\text{окисл.}}$ – активность в растворе окисленной формы;
 $a_{\text{восст.}}$ – активность в растворе восстановленной формы.

При температуре 25С° $\frac{2,3 \times R \times T}{F} = 0,059 \text{ В}$, и уравнение Нернста можно записать в следующем виде:

$$E = E^{\circ} + \frac{0,059}{n} \lg \frac{a_{\text{окисл.}}}{a_{\text{восст.}}};$$

Уравнение Нернста выражает зависимость электродного потенциала от концентрации определяемого иона:

$$E = E^{\circ} + \frac{0,059}{n} \lg C(\text{Me}^{+n});$$

- где: E – определяемый потенциал, В;
 E° – стандартный (нормальный) электродный потенциал, В;
 n – число электронов, участвующих в данной электродной реакции;
 C – концентрация определяемого иона, моль/л.

рН-метр – милливольтметр рН-150 М

рН-метр – милливольтметр предназначен для измерения активности ионов водорода (рН), окислительно-восстановительных потенциалов (Еh) и температуры водных растворов. Измерение рН, Еh и температуры осуществляется в цифровой форме с помощью измерительного преобразователя и набора электродов.

Принцип работы прибора.

В основу работы рН-метра положен потенциометрический метод измерения рН и Eh контролируемого раствора.

При измерении рН (или Eh) растворов используется система, состоящая из измерительного или индикаторного и вспомогательного или электрода сравнения электродов.

В качестве измерительного электрода при измерении рН используется стеклянный электрод, а в качестве вспомогательного – хлорсеребряный электрод (рис.9.).

Электродная система при погружении в контролируемый раствор развивает ЭДС, линейно зависящую от активности ионов и температуры раствора. Контакт вспомогательного электрода с контролируемым раствором осуществляется с помощью электролитического ключа, обеспечивающего истечение насыщенного раствора КСl в контролируемый раствор.

Раствор хлорида калия непрерывно просачивается через электролитический ключ, предотвращая проникновение из контролируемого раствора в систему вспомогательного электрода посторонних ионов, которые могли бы изменить величину потенциала электрода, ЭДС электродной системы преобразуется и считывается с индикатора рН-метра.

При измерении окислительно-восстановительного потенциала в качестве измерительного электрода используется редоксметрический электрод, в качестве вспомогательного – хлорсеребряный электрод. Измерение Eh производится в мВ (рис.10. 11.).

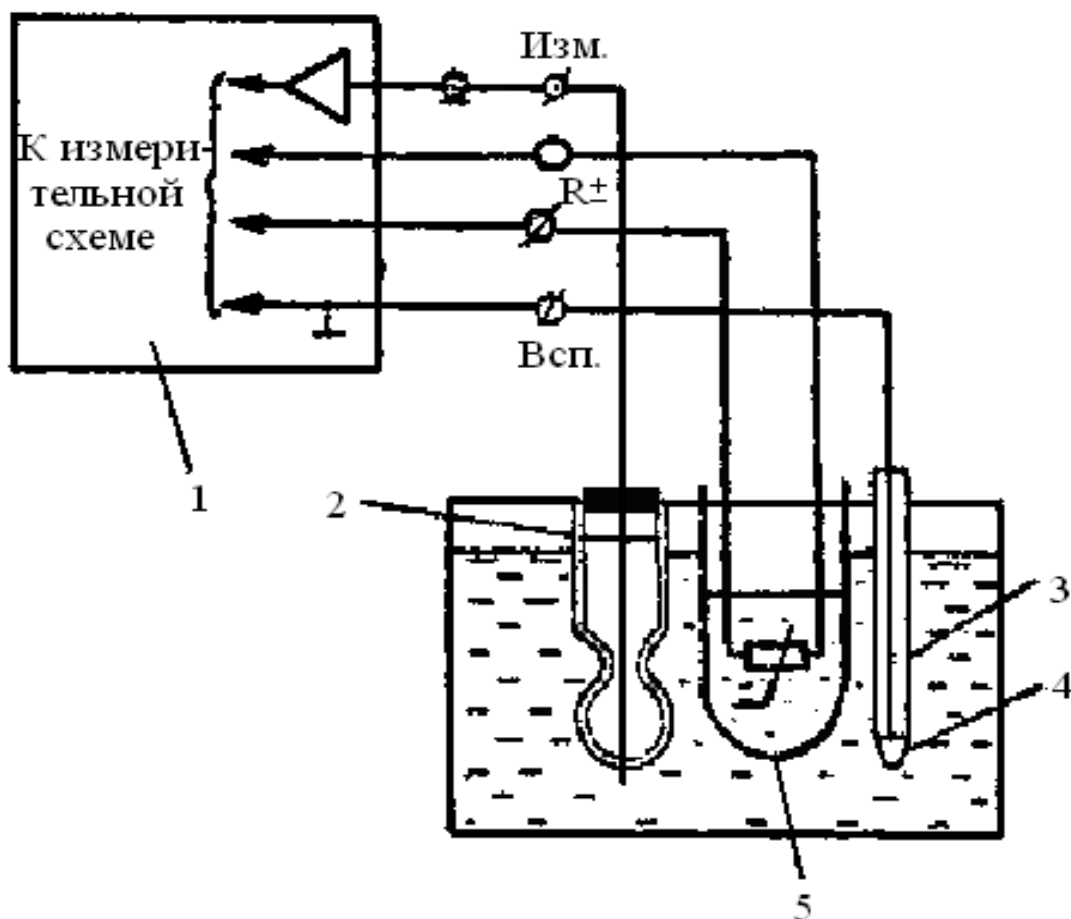


Рис. 9. Схема подключения электродной системы при измерении pH и температуры.

1 – преобразователь pH-150M; 2 – измерительный стеклянный электрод; 3 – вспомогательный электрод; 4 – электрический ключ; 5 – автоматический термокомпенсатор.

Типы электродов: измерительные – стеклянный электрод; электроды сравнения – хлорсеребряный электрод

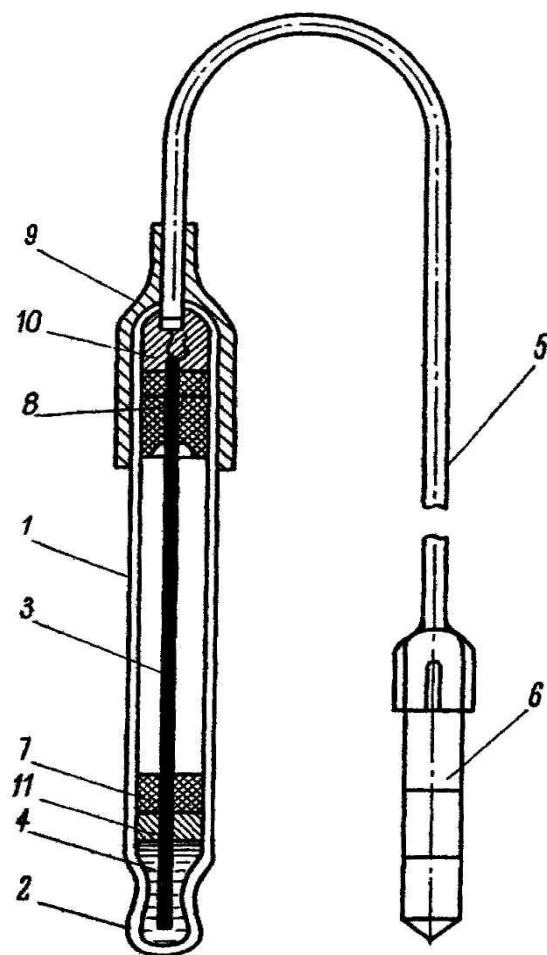


Рис. 10. Электрод стеклянный ЭСЛ-СП-0,5:
 1 – корпус, 2 – шарик, 3 – контактный полуэлемент, 4 – рас-
 твор, 5 – провод, 6 – штекер, 7, 8 – резиновые пробки, 9 –
 колпачок, 10 – эпоксидный компаунд, 11 – парафин.

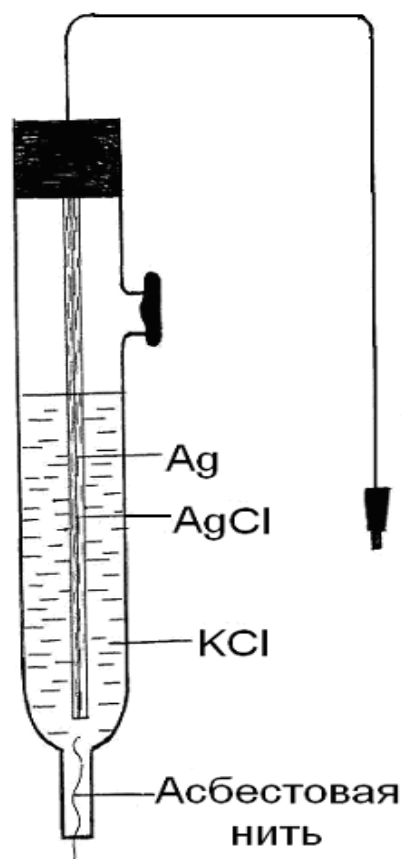


Рис. 11. Хлорсеребряный электрод.

Порядок работы на приборе рН – 150 М

1. Включить прибор в сеть.
2. Нажать кнопку «Вкл./выкл.».
3. Нажать кнопку «режим», на экране появится «рН».
4. Электроды промыть дистиллированной водой из промывалки. Обсушить фильтровальной бумагой.
5. На электроде сравнения сдвинуть резиновое кольцо.

Настройка по буферным растворам: рН = 1,68 и рН = 9,18.

1. Поставить стаканчик с буферным раствором рН = 1,68 под электроды. Подождать пока цифра на экране установится. Подвести рукояткой «буфер» до нужной цифры.
2. Промыть электроды, обсушить и поставить буфер рН = 9,18. Подождать пока цифра установится. Подвести резистором «S», ключ на веревочке. Работать аккуратно, не побить электроды и выдерживать время.

5.2.1.1. Лабораторная работа

Определение рН растворов кислот, оснований и гидролизующихся солей на иономере ЭВ-74 или на рН-150М

1. Принцип действия, элементы конструкции прибора. Иономер состоит из преобразователя, подставки для крепления электродов и установки сосудов с раствором.

Шкала прибора имеет следующие оцифровки:

- 1..19 – для измерения рН раствора на широких диапазонах.
- 1...4, 4...9, 9...14, 14...19 – для измерения рН в соответствующих диапазонах.

Вид определяемого иона (x) соответствует типу применяемого электрода.

Органы оперативного управления: тумблер "сеть"; ручки регистров "калибровка", "крутизна", "температура раствора"; кнопки выбора рода работы, кнопки выбора диапазона измерений. Регистры "калибровка" и "крутизна" служат для настройки прибора.

2. Включение прибора.

Перед включением прибора в сеть необходимо:

- нажать кнопку "t".
- переключатель "пределы измерений" поставить в положение "-1...19".
- проверить подключение электродов; стеклянный электрод должен быть подключен в гнездо "изм", хлорсеребряный электрод - в гнездо "всп", термокомпенсатор – в гнездо "термокомпенсатор".

3. Настройка прибора по буферным растворам.

3.1. Электроды перед погружением в буферный раствор тщательно промыть дистиллированной водой, остатки воды удалить фильтровальной бумагой.

3.2. Электроды поместить в буферный раствор со значением рН = 1,68 на глубину 2...4 см.

3.3. Нажать кнопки "катион-анион" и "рХ".

3.4. Рукояткой "калибровка" установить стрелку на значение 1,68 по шкале "-1...19".

3.5. Включить диапазон измерений "-1...4". Если показание прибора не соответствует значению 1,68, то установить стрелку рукояткой "калибровка" на значение 1,68 по шкале "-1...4".

3.6. Нажать кнопки "t" и "-1...19", снять стаканчик с буферным раствором, промыть и подсушить электроды.

3.7. Погрузить электроды в буферный раствор со значением $pH = 9,18$.

3.8. Нажать кнопку "pX".

3.9. Рукояткой "крутизна" установить стрелку на значение 9,18 по шкале "-1...19".

3.10. Включить диапазон измерений "9...14". Если показание прибора не соответствует значению 9,18, то установить стрелку рукояткой "крутизна" на значение 9,18 по шкале "9. ...14".

3.11. Нажать кнопки "t" и "-1...19".

Настройку повторить 2...3 раза. Электроды промыть и погрузить в стаканчик с дистиллированной водой.

4. Измерение pH растворов.

Таблица 3.

Запись результатов измерения.

Анализируемый раствор	Концентрация раствора	Показание прибора по шкале "-1...19"	Выбранный диапазон измерений	Значение pH анализируемого раствора	Значение pH анализируемого раствора, рассчитанный теоретически

4.1. В стаканчик налить один из анализируемых растворов.

4.2. Поместить электроды в анализируемый раствор.

4.3. Нажать кнопку "pX".

4.4. Измерить pH по шкале "-1...19".

4.5. Выбрать диапазон точного измерения.

4.6. Измерить pH в выбранном диапазоне и записать результат измерений.

4.7. Нажать кнопки "t" и "-1...19".

4.8. Промыть и подсушить электроды.

4.9. Вылить анализируемый раствор в склянку. Стаканчик промыть дистиллированной водой.

4.10. В таком же порядке измерить рН всех анализируемых растворов

4.11. Рассчитать точное значение рН всех анализируемых растворов кислот, оснований и солей.

5.2.1.2. Лабораторная работа Определение рН вытяжки из почвы

Повышенная кислотность почв вредна для большинства сельскохозяйственных культур. Под действием ее гибнут в почве полезные микроорганизмы (клубеньковые бактерии, азотобактерии и др.). Проверая кислотность, определяют необходимость ее известкования.

Различают две формы почвенной кислотности: актуальную и потенциальную (обменную). Актуальная кислотность обусловлена наличием свободных ионов водорода в почвенном растворе. Для определения актуальной кислотности готовят водную вытяжку из почвы и измеряют ее рН. Обменная кислотность обусловлена присутствием в почве ионов водорода и алюминия. Для определения обменной кислотности готовят солевую вытяжку и измеряют рН.

Ход анализа

1. На технохимических весах взвесить 20 г почвы.
2. Добавить 50 мл 1 н раствора хлорида калия.
3. Перемешать содержимое стаканчика в течение 5 минут и оставить на 30...60 минут.
4. Содержимое стаканчика перемешать и измерить рН.

В зависимости от значения рН солевой вытяжки почвы считают:

сильнокислыми	рН = 3...4,
кислыми	рН = 4...5,
слабокислыми	рН = 4.. .6,
нейтральными	рН = 7,
слабощелочными	рН = 7.. .8,
щелочными	рН = 8...9
сильнощелочными	рН = 9. . .1 1.

Определите характер анализируемого образца почвы. Почвы с рН солевой вытяжки меньше 4,5 нуждаются в известковании.

5.2.1.3. Лабораторная работа Определение рН молока

Выполнение работы:

Включить прибор рН – 150 М в сеть и настроить по буферным растворам (см. п 2.3 работа 5.2.1.1.).

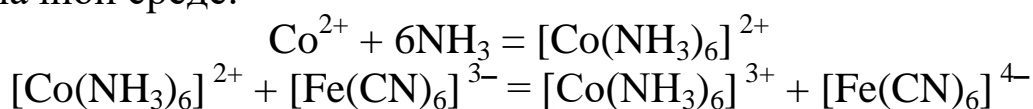
Электроды опустить в стаканчик с молоком, снять показания.

Обработка электродов:

1. обмыть электроды из промывалки над стаканом;
2. просушить фильтровальной бумагой;
3. электроды после молока протереть ватой со спиртом и далее обмыть водой.

5.2.1.4. Потенциометрическое титрование Лабораторная работа Определение массовой доли ионов кобальта в хлориде кобальта

Определение кобальта основано на реакции окисления хлорида гексааминкобальтата (II) и гексацианоферрата (III) калия в аммиачной среде.



Гексааминкобальта (III) имеет ярко-вишневую окраску, интенсивность которой зависит от концентрации $[\text{Co}(\text{NH}_3)_6]^{3+}$.

Оборудование:

1. Ионномер ЭВ-74 или рН-метр 150 М.
2. Электроды: хлорсеребряный, стеклянный, платиновый.
3. Аналитические весы.
4. Электромагнитная мешалка, магнетик.

Посуда:

1. Колба мерная емкостью 100 см^3 .
2. Пипетка емкостью $10,00 \text{ см}^3$.
3. Измерительный цилиндр на 10 см^3 и 50 см^3 .
4. Бюретка на 25 см^3 .
5. Стакан химический на 150 см^3 .

Реактивы:

1. Соль кобальта $\text{CoCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$.
2. Стандартизованный раствор $\text{K}_3[\text{Fe}(\text{CN})_6]$ $0,02 \text{ М}$.
3. 20% раствор хлорида аммония.
4. 25% водный раствор аммиака.

Цель работы: Определение массовой доли (Co^{2+}) в хлориде кобальта методом потенциометрического титрования раствором $\text{K}_3[\text{Fe}(\text{CN})_6]$.

1. Приготовление 100 см^3 $0,02 \text{ М}$ раствора соли $\text{CoCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$.

$$M(\text{CoCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}) = 237,9 \text{ г/моль.} \quad M_{\text{э}} = M$$

Рассчитанную навеску хлорида кобальта берут на аналитических весах и количественно переносят в мерную колбу емкостью 100 см^3 . Навеску растворяют в дистиллированной воде, рассчитывают точную массу взятой для анализа навески $\text{CoCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$.

2. Провести настройку иономера ЭВ-74 по буферному раствору с $\text{pH} = 1,68$ в диапазоне $\text{pH} = -1 \div 4$.

3. Для определения окислительно-восстановительного потенциала используется платиновый электрод, поэтому необходимо заменить стеклянный электрод на платиновый.

4. В стакан емкостью 150 см^3 поместите:

- а) 10 см^3 приготовленного раствора CoCl_2 .

- б) 10 см^3 20% раствора NH_4Cl .

- в) 10 см^3 25% раствора $\text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$.

- г) около 50 см^3 дистиллированной воды.

- д) в титруемую смесь опустите магнитик. Стакан с титруемой смесью поставьте на магнитную мешалку.

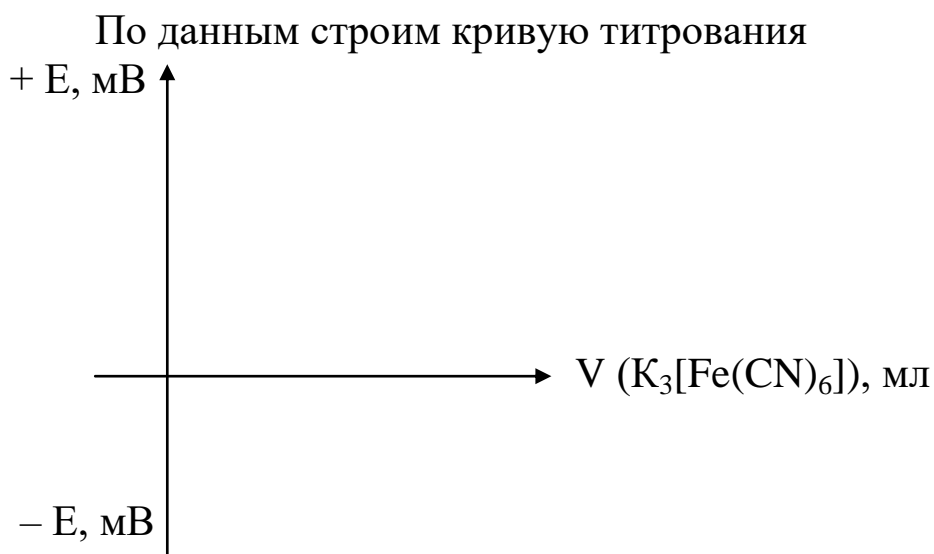
5. Бюретку заполните $0,02 \text{ М}$ раствором $\text{K}_3[\text{Fe}(\text{CN})_6]$.

6. К исследуемому раствору добавить из бюретки по 1 см^3 раствора $\text{K}_3[\text{Fe}(\text{CN})_6]$ и в процессе титрования измерить окислительно-восстановительный потенциал. Титрование заканчивается

после резкого изменения окислительно-восстановительного потенциала в растворе. Данные измерения окислительно-восстановительного потенциала (О.В.П.) записать в таблицу 4.

Таблица 4.

V см ³ K ₃ [Fe(CN) ₆]	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11
E, мВ.											



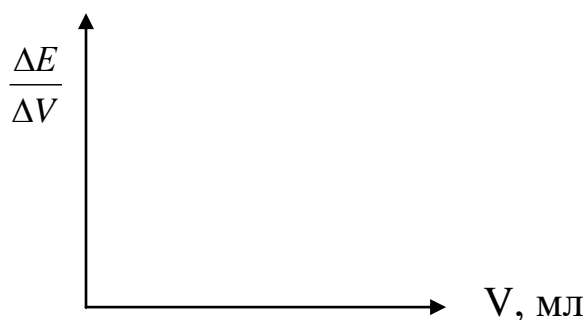
Пример: скачок титрования лежит в пределах $V(K_3[Fe(CN)_6]) = 9 \div 10 \text{ см}^3$.

7. После ориентировочного титрования проводится точное титрование. Для этого в стаканчик для титрования поместить 10 см³ раствора CoCl₂, 10 см³ NH₄Cl, 10 см³ NH₃·H₂O, 50 см³ дистиллированной воды и из бюретки налить объем раствора K₃[Fe(CN)₆] соответствующий началу скачка титрования. Измерить О.В.П., затем продолжить титровать, добавляя по 0,1 см³ раствор K₃[Fe(CN)₆], до резкого изменения О.В.П. Данные титрования внести в таблицу 5.

Таблица 5.

V, см ³ K ₃ [Fe(CN) ₆]	E, мВ.	ΔV, см ³ .	ΔE, мВ	$\frac{\Delta E}{\Delta V}$

8. По данным титрования построить график дифференциальной кривой титрования:



9. По графику дифференциальной кривой титрования определить эквивалентный объем K₃[Fe(CN)₆] и рассчитать массовую долю (Co²⁺) в хлориде кобальта по формуле:

$$\omega(\text{Co}^{2+}) = \frac{V(\text{K}_3[\text{Fe}(\text{CN})_6]) \times C(\text{K}_3[\text{Fe}(\text{CN})_6]) \times M_{\text{э}}(\text{Co}^{2+}) \times V(\text{колбы})}{1000 \times V(\text{пипетки}) \times m(\text{CoCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O})} \times 100\%$$

10. Вычислить теоретическое значение массовой доли (Co²⁺) в CoCl₂·6H₂O и сравнить с результатом Вашего определения. Вычислите относительную ошибку.

Вопросы и задачи

1. На чем основаны потенциометрические методы анализа?
2. Какая зависимость выражается уравнением Нернста?
3. Какие функции выполняют индикаторные электроды и какие электроды сравнения?
4. Как устроен стеклянный электрод? Как с его помощью определяют рН раствора? Какие достоинства и недостатки он имеет?
5. В чем сущность и области применения методов прямой потен-

циометрии?

6. Из каких основных узлов состоят приборы для потенциометрического измерения?
7. Что такое стандартный электродный потенциал?
8. Объясните принцип работы гальванического элемента.
9. По какому принципу построен ряд стандартных электродных потенциалов?
10. Как устроен водородный электрод?

5.3. Методы оптического анализа

5.3.1. Фотоколориметрический метод. Основной закон светопоглощения (закон Бугера-Ламберта-Бера)

Характеристика светового потока.

Свет представляет собой электромагнитное излучение с различными длинами волн или поток фотонов различной энергии. Оптический спектр охватывает ультрафиолетовую, видимую и инфракрасную область. Длины волн (λ) обычно выражают в нанометрах (нм) или миллимикронах (ммк), иногда в ангстремах (\AA)

$$1 \text{ нм} = 1 \text{ ммк} = 10^{-3} \text{ мк} = 10^{-6} \text{ мм} = 10^{-9} \text{ м} = 10 \text{ \AA}$$

$$1 \text{ \AA} = 10^{-7} \text{ мм} = 10^{-10} \text{ м.}$$

Ультрафиолетовой области соответствуют электромагнитные колебания с длинами волн 200 – 400 нм, видимой области - 400 – 700 нм, инфракрасной - 0,7 – 100 мк.

Вещества в той или иной степени способны поглощать электромагнитные излучения, причем поглощение зависит от природы вещества и его концентрации. Поэтому поглощение света в ультрафиолетовой, видимой и инфракрасной областях спектра имеет большое значение для химического анализа. В частности, в фотоколориметрии широко используется то, что окрашенные растворы поглощают видимую часть спектра.

Абсорбционная спектроскопия основана на избирательном поглощении световой энергии частицами, молекулами или ионами вещества в растворе.

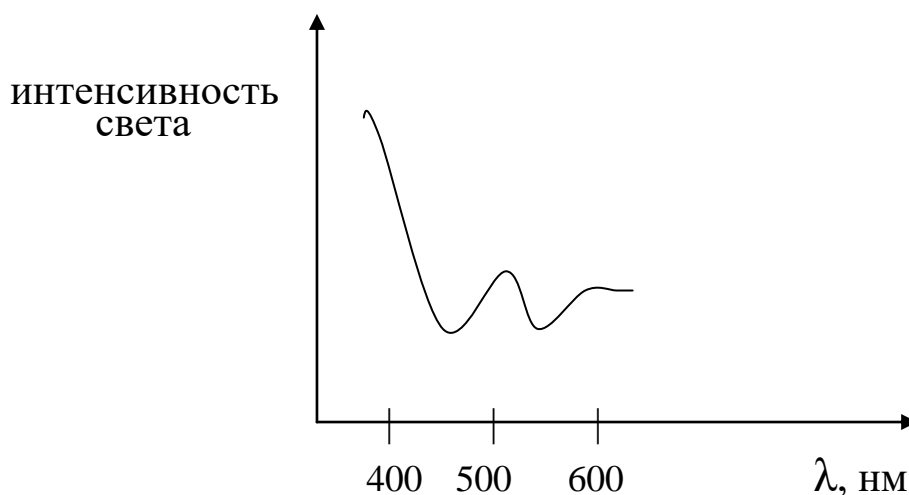
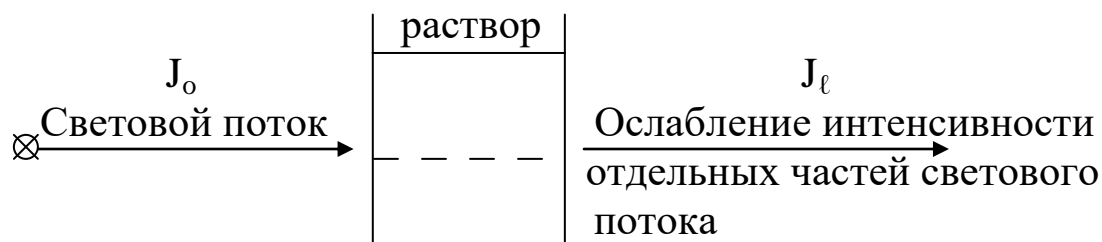


Рис. 12. Спектр поглощения.

Спектр, который в этом случае наблюдается, называется **спектром поглощения**, а провалы интенсивности - **полосами поглощения** (рис. 12.).

Закон Бугера – Ламберта – Бера.

Между количеством поглощенной световой энергии, толщиной слоя поглощающего вещества и его количеством существует определенная зависимость, выражаемая основным законом светопоглощения - законом Бугера-Ламберта-Бера. Основной закон светопоглощения выведен для монохроматического света.

$$J_l = J_o \times 10^{-\varepsilon \ell c}$$

или в логарифмической форме:

$$\lg \frac{J_o}{J_l} = \varepsilon \ell c$$

где:

c – концентрация вещества, поглощающего свет, моль/л;

l – толщина слоя раствора, поглощающего свет, см;

ε – постоянная величина, называемая коэффициентом поглощения (иногда коэффициентом погашения);

J_0 – интенсивность падающего на раствор светового потока;

J_l – интенсивность прошедшего через раствор светового потока.

Величина $\lg \frac{J_0}{J_l}$ является важной характеристикой раство-

ра, поглощающего свет, и называется **оптической плотностью** (обозначается D) или **абсорбционностью** (обозначается A).

$$D = \lg \frac{J_0}{J_l}$$

Таким образом:

$$D = \varepsilon l c$$

т.е. **оптическая плотность раствора пропорциональна произведению концентрации поглощающего свет вещества на толщину слоя раствора.**

Колориметр фотоэлектрический концентрационный КФК-2

Предназначен для измерения в отдельных участках диапазона длин волн 315-980 нм, выделяемых светофильтрами, коэффициента светопропускания и оптической плотности жидкостных растворов и твердых тел, а также определения концентрации веществ в растворах методом построения градуировочного графика.

Принцип действия и оптическая схема прибора.

Принцип измерения коэффициента пропускания состоит в том, что на фотоприемник направляются поочередно световые потоки: полный J_0 и прошедший через исследуемую среду J_l и определяется отношением этих потоков.

Отношение потоков есть коэффициент пропускания исследу-

дуемого раствора:

$$\tau = \frac{J_{\ell}}{J_0} \times 100\%$$

Оптическая плотность D определяется по формуле:

$$D = \lg \frac{J_0}{J_{\ell}}$$

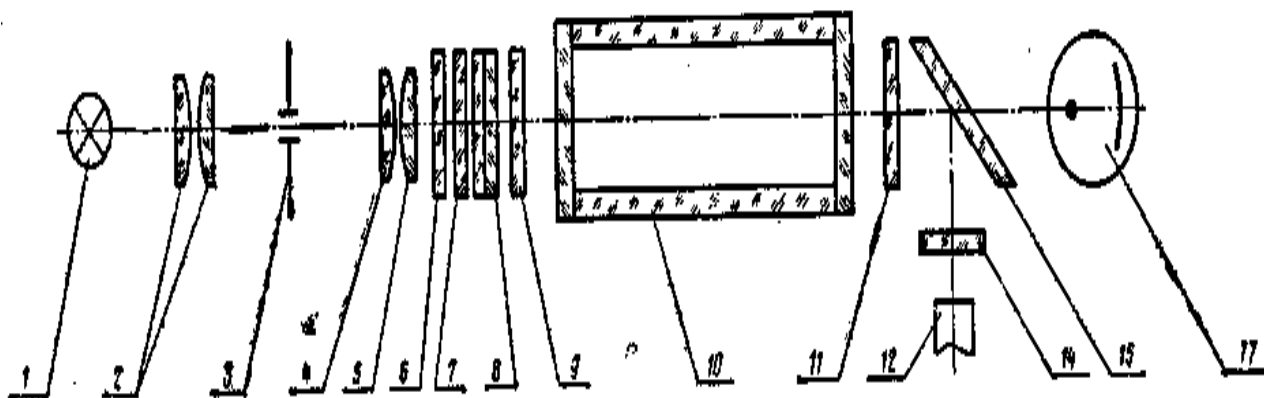


Рис. 13. Оптическая принципиальная схема КФК-2

Световой пучок от источника света (1) (рис.13.), пройдя через конденсоры (2), проходит через диафрагму (3). Это изображение объективом (4, 5) переносится в плоскость, отстоящую от объектива на расстоянии 300 мм с увеличением 10^x .

Кювета (10) с исследуемым раствором вводится в световой пучок между защитными стеклами (9, 11). Для выделения узких участков спектра из сплошного спектра излучения лампы в колориметре предусмотрены цветные светофильтры (8).

Теплозащитный светофильтр (6) введен в световой пучок при работе в видимой области спектра (400-490). Для ослабления светового потока при работе в спектральном диапазоне 400-540 нм установлены нейтральные светофильтры (7).

Фотоприемники работают в разных областях спектра: фотоэлемент Ф-26 (17) в области спектра 315-540 нм; фотодиод ФД-24К (12) - в области спектра 590-980 нм. Пластина (15) делит световой поток на два: 10 % светового потока направляется на фотодиод ФД-24К и 90 %-на фотоэлемент Ф-26.

Для уравнивания фототоков, снимаемых с фотоприемника ФД-24К при работе с различными цветными светофильтрами, перед ним установлен светофильтр (14) из цветного стекла СЗГ-16.

Подготовка к работе.

1. Колориметр (рис.3) включить в сеть за 15 минут до начала измерений. Во время прогрева кюветное отделение должно быть открыто.
2. Ввести необходимый по роду измерений цветной светофильтр.
3. Установить минимальную чувствительность колориметра. Для этого ручку "чувствительность" установить в положение "1", ручку установка "100 грубо" - в крайнее левое положение.
4. Перед измерениями и при переключении фотоприемника проверить установку стрелки колориметра на "0" по шкале коэффициентов пропускания при открытом кюветном отделении. При смещении стрелки от нулевого положения, ее подводят к нулю с помощью потенциометра нуль, выведенного под шлиц.

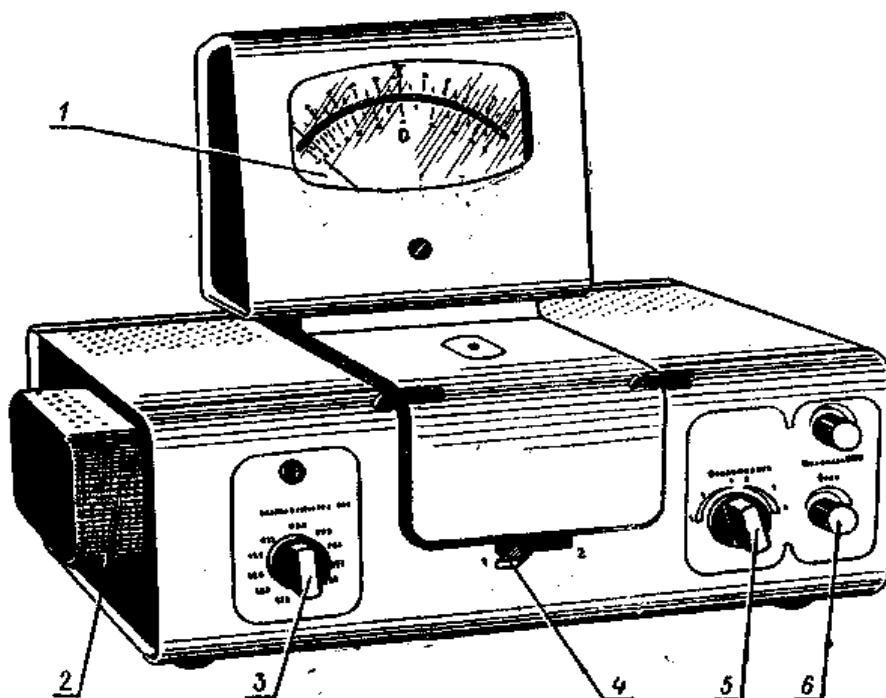


Рис. 14. Колориметр фотоэлектрический концентрационный КФК-2.

Измерение коэффициента пропускания.

1. В световой пучок поставить кювету с растворителем или контрольным раствором, по отношению к которому производятся измерения.
2. Закрывать крышку кюветного отделения.
3. Ручками "чувствительность" и "установка 100 грубо и точно" установить отсчет 100 по шкале колориметра. Ручка "чувствительность" может находиться в одном из трех положений: "1", "2" или "3". Затем, поворотом ручки 4 (рис.6) кювету с растворителем или контрольным раствором заменить кюветой с исследуемым раствором. Снять отсчет по шкале колориметра, соответствующий коэффициенту пропускания исследуемого раствора в процентах. Для регистрирующего прибора типа М 907-10 отсчет снять по шкале коэффициентов пропускания в процентах или по шкале в единицах оптической плотности. Измерение проводить 3-5 раз и окончательное значение измеренной величины определить как среднее арифметическое из полученных значений.

5.3.2. Лабораторная работа Определение содержания Cu^{2+} в растворе

Реактивы, посуда:

1. Стандартный раствор сульфата меди, содержащий 1 мг/мл ионов меди (реактив А).
2. Раствор аммиака с массовой долей аммиака 5% (реактив Б).
3. Мерные колбы емкостью 100 мл.

Определение солей меди основано на образовании ионов Cu^{+2} с аммиаком комплексного иона $[\text{Cu}(\text{NH}_3)_4]^{2+}$, окрашенного в интенсивно синий цвет.



Для определения оптической плотности (абсорбционности) используется прибор фотоэлектроколориметр КФК-2

Ход работы.

Построение градуировочного графика

В 6 мерных колб емкостью 100 мл вносим следующие объемы стандартного раствора CuSO_4 (реактив А).

Таблица 6.

Номер колбы	1	2	3	4	5	6
Объем р-ра А (мл)	2	6	10	15	18	20
Концентрация ионов меди, мг/мл	2	6	10	15	18	20

В каждую колбу добавить 10 мл раствора аммиака, довести объем раствора до метки дистиллированной водой и тщательно перемешать.

Выбор светофильтра.

1. Рукоятку "длина волны λ " поставить в положение $\lambda = 400$ нм.
2. Взять две кюветы $l = 3$ см. В одну налить анализируемый раствор из колбы № 3, в другую дистиллированную воду.
3. Поставить кювету в кюветодержатель, так чтобы в световом пучке стояла кювета с водой, при этом рукоятка перемещения кювет (4) находится в положении 1.
4. Закрыть крышку кюветного отделения.
5. Ручками "чувствительность" и "установка 100 грубо и точно" установить отчет 0° по шкале оптической плотности D . Ручка "чувствительность" может находиться в одном из трех положений: "1", "2" или "3".
6. Поворотом рукоятки (4) в световой поток поместить кювету с анализируемым раствором.
7. Снять отчет по шкале оптической плотности D и записать его в таблицу №2.
8. Измерить оптическую плотность этого раствора при всех светофильтрах, каждый раз устанавливая по воде нулевое показание по шкале оптической плотности. Результаты внести в таблицу 7.

Таблица 7.

Длина волны λ , нм	490	540	590	640	690
Оптическая плотность (абсорбционность)					

Для работы выбирают ту длину волны (светофильтр), на котором оптическая плотность будет наибольшей.

Вывод:

Выбор кюветы.

1. Установить выбранный светофильтр.
2. Измерить оптическую плотность раствора из колбы № 3 в кювете $l = 1$ см, $l = 2$ см, $l = 3$ см, $l = 5$ см.

Данные измерения оптической плотности записать в таблицу 8.

Таблица 8.

Длина кюветы	1 см	2см	3см	5см
Оптическая плотность (абсорбционность)				

Для работы берут кювету, в которой оптическая плотность раствора средней концентрации лежит в пределах $D = 0,3 \div 0,5$.

Сделать вывод о выборе кюветы.

Зависимость оптической плотности от концентрации растворов.

На выбранном светофильтре (λ) и в выбранной кювете измеряем оптическую плотность всех растворов, начнем с раствора наименьшей концентрации. Измерения повторяем 2 – 3 раза. данные вносим в таблицу 4.

Таблица 9.

№ Колбы	Содержание Cu^{+2} , мг	Оптическая плотность D , с длиной волны, нм			
		D_1	D_2	D_3	$D_{\text{ср.}}$
1	2				
2	6				
3	10				
4	15				
5	18				
6	20				

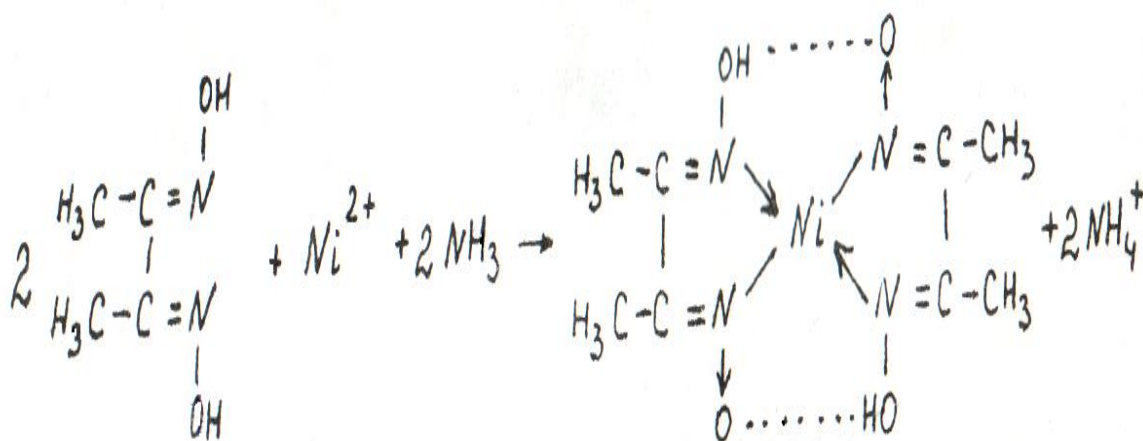
По данным таблицы строим график зависимости оптической плотности от концентрации Cu^{2+} в растворе.

Контрольная задача: к полученному у лаборанта раствору CuSO_4 добавить 10 мл раствора **Б**, довести раствор до метки дистиллированной водой, перемешать и через 5 мин измерить оптическую плотность. По графику $D = f(C)$ определить массу Cu^{2+} в контрольном растворе.

5.3.3. Лабораторная работа

Определение содержания никеля с диметилглиоксином в растворе

Метод основан на измерении величины оптической плотности раствора окисленного диметилглиоксимата никеля, образующегося при взаимодействии никеля (Ni^{2+}) с диметилглиоксимом в щелочных растворах в присутствии окислителя:



Это малиново-красное соединение неустойчиво, поэтому окислители и затем раствор щелочи прибавляют уже к готовой смеси растворов соли никеля и диметилглиоксима. Максимум светопоглощения образующегося соединения соответствует $\lambda = 400 - 500$ нм; $\epsilon = 13000$.

Необходимые реактивы:

1. Стандартный раствор соли никеля, содержащий 0,05 мг/мл – NiSO_4 – раствор **А**.
2. Диметилглиоксим, 1% раствор в 5%-ном растворе щелочи – раствор **Б**.
3. Персульфат аммония, 5%-ный раствор – раствор **В**.

4. Гидроксид натрия, 5%-ный раствор – раствор *Г*.
5. Кюветы на 2 см.

Приборы и посуда:

1. КФК-2.
2. Мерные колбы емкостью 50 мл.
3. Бюретка.
4. Мерные цилиндры.

Снятие спектральной характеристики.

6 мл стандартного раствора сульфата никеля (*А*) наливают из бюретки в мерную колбу емкостью 50 мл, в ту же колбу отмеряют мерным цилиндром:

- а) 10 мл 1 %-ного щелочного раствора диметилглиоксима (*Б*);
- б) 10 мл 5 %-ного раствора персульфата аммония (*В*);
- в) 10 мл раствора едкого натра (*Г*) и добавляют до метки дистиллированную воду.

Одновременно готовят нулевой раствор, для этого в другую колбу емкостью 50 мл наливают вышеуказанные реактивы, кроме стандартного раствора сульфата никеля, в тех же количествах и добавляют до метки дистиллированную воду.

Через 5-7 минут после приготовления растворов производят измерение оптической плотности окрашенного раствора, меняя светофильтры. Эффективная толщина слоя 10 мм. Строят кривую светопропускания, откладывая по оси абсцисс эффективные длины волн светофильтров, а по оси ординат - оптические плотности окрашенных растворов.

Для колориметрических измерений выбирают тот светофильтр, при применении которого окрашенный раствор имеет наибольшую оптическую плотность.

Таблица 10.

Длина волны, нм	400	440	490	540	590	670
Оптическая плотность, <i>D</i>						

Построение градуировочного графика.

1. Приготовление стандартных растворов. В пять мерных колб емкостью 50 мл отмеряем по бюретке раствор соли никеля цилиндром или пипеткой-полуавтоматом на 10 мл и добавляем в строго определенной последовательности реактивы **Б, В, Г**, затем раствор доводим до метки дистиллированной водой. В шестой колбе готовим раствор сравнения.

Таблица 11.

№ колбы	1	2	3	4	5	6
Объем раствора А , мл	2	3	4	5	6	–
Объем раствора Б , мл	10	10	10	10	10	10
Объем раствора В , мл	10	10	10	10	10	10
Объем раствора Г , мл	10	10	10	10	10	10

Растворы тщательно перемешиваем.

2. Через 5 – 7 мин. после приготовления растворов измеряем оптическую плотность (абсорбционность) на светофильтре $\lambda = 450 - 490$ нм в кювете $l = 1$ см. Данные измерений вносим в таблицу 12.

Таблица 12.

№ Колбы	Содержание Ni^{+2} , мг	Оптическая плотность D , с длиной волны, нм			
		D_1	D_2	D_3	$D_{ср.}$
1	2				
2	6				
3	8				
4	10				
5	12				

3. По данным таблицы 12 строим градуировочный график зависимости оптической плотности от концентрации ($D = f C$)
4. **Контрольная задача:** к раствору, содержащему некоторое количество соли никеля добавляем растворы **Б, В, Г**, затем доводим объем раствора до метки дистиллированной водой. Через

5 – 7 мин измеряем оптическую плотность контрольного раствора и по калибровочному графику определяем массу Ni^{2+} в этом растворе.

5.3.4. Лабораторная работа

Дифференциальный спектрофотометрический метод определения больших количеств меди в виде аммиачного комплекса

Фотометрирование интенсивно окрашенных растворов проводят дифференциальной фотометрией. В обычной спектрофотометрии раствором сравнения (нулевым) является растворитель. В дифференциальной спектрофотометрии готовится серия стандартных растворов и раствор с наименьшей концентрацией используется в качестве "нулевого" раствора. Оптическую плотность остальных растворов определяют по отношению к "нулевому" раствору, затем рассчитывают фактор пересчета:

$$F = \frac{C_n - C_o}{D_n} ;$$

где: C_o – концентрация "нулевого" раствора, мг/мл;

C_n – концентрация стандартного раствора 1, 2, 3, мг/мл;

D_n – оптическая плотность растворов 1, 2, 3.

Затем измеряют оптическую плотность исследуемого раствора (D_x) и рассчитывают его концентрацию по формуле:

$$C_x = D_x \times F + C_o$$

Реактивы и посуда:

1. Реактив **A** – стандартный раствор $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$, содержащий 1 мг/мл Cu^{2+} .
2. Реактив **B** – 5% раствор аммиака.
3. Мерные колбы емкостью 100 см³.
4. Бюретка на 25 см³.

Методика определения.

В 4 мерные колбы емкостью 100 мл из бюретки отмеряют раствор **A**, в каждую колбу добавляют по 10 мл раствора **B**, доводят раствор до метки дистиллированной водой. В качестве "нулевого" раствора берут раствор из колбы № 1. Оптическую плотность измеряют в кювете $l = 3$ см на светофильтре $\lambda = 590$ нм. Данные измерения оптической плотности вносят в таблицу.

Таблица 13.

№ Колбы	V, CuSO ₄ мл	Содержание Cu ⁺² , в мг	Оптическая плотность				F, фактор пересчета
			<i>D</i> ₁	<i>D</i> ₂	<i>D</i> ₃	<i>D</i> _{ср.}	
1	5	5					–
2	15	15					$F = \frac{15-5}{D_1}$
3	20	20					$F = \frac{20-5}{D_2}$
4	25	25					$F = \frac{25-5}{D_3}$
							$F_{ср.} =$

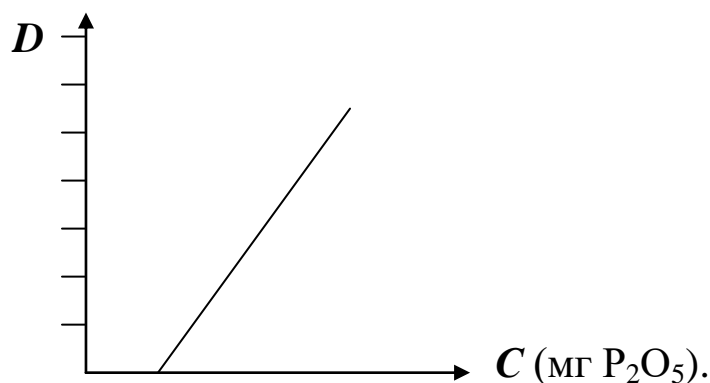
Контрольная задача: к раствору с неизвестной концентрацией Cu⁺² (выдает лаборант) добавляют 10 мл раствора **B**, доводят до метки дистиллированной водой и измеряют оптическую плотность. Рассчитывают концентрацию: $C_x = D_x \times F + C_o$

5.3.5. Лабораторная работа

Определение фосфора в нитроаммофоске дифференциально-фотометрическим методом

Метод основан на измерении светопоглощения раствором ванадиймолибденофосфатного комплекса в области $\lambda = 400 - 420$ нм. В качестве "нулевого" раствора берем раствор с наименьшей концентрацией. Оптическую плотность серии стандартных растворов определяют по отношению к "нулевому" раствору. Определение концентрации последующего раствора можно проводить расчетным или графическим методами. Градуировочный график, построенный в координатах: оптическая плотность – концентра-

ция растворов представляет собой прямую, отсекающую отрезок на оси абсцисс, соответствующий C_0 .



Реактивы и посуда:

1. Реактив **A** – молибдат аммония $(\text{NH}_4)_6\text{Mo}_7\text{O}_{24}\cdot 4\text{H}_2\text{O}$, водный раствор 10% по массе.
2. Реактив **B** – метаванадат аммония NH_4VO_3 0,4% в растворе азотной или хлороводородной кислоты.
3. Реактив **B** – готовится непосредственно перед использованием смешиванием равных объемов растворов **A** и **B**.
4. Стандартный раствор гидрофосфата натрия (в пересчете на P_2O_5), содержащий $0,1 \text{ мг/см}^3 \text{ P}_2\text{O}_5$. Навеску Na_2HPO_4 массой $0,2 \text{ г}$ растворяют в мерной колбе емкостью 1 л .
5. Хлороводородная кислота, разбавленная $1 : 1$.
6. Мерные колбы емкостью 50 см^3 и 200 см^3 .
7. Пипетки на 10 см^3 и 20 см^3 .
8. Бюретка на 25 см^3 .

Ход работы:

1. В пять мерных колб, вместимостью 50 мл из бюретки наливают точный объем стандартного раствора Na_2HPO_4 , добавляют по 10 мл раствора **B** и доводят раствор до метки дистиллированной водой. Через 10 мин измеряют оптическую плотность каждого раствора в кювете $l = 1 \text{ см}$ относительно "нулевого" раствора. Данные измерения вносят в таблицу.

Таблица 14.

№ Колбы	V Na ₂ HPO ₄ , мл	m P ₂ O ₅ , мг	Оптическая плотность			
			<i>D</i> ₁	<i>D</i> ₂	<i>D</i> ₃	<i>D</i> _{ср.}
1	5	0,5				
2	15	1,5				
3	20	2,0				
4	25	2,5				
5	30	3,0				

2. Строится график в координатах оптическая плотность – концентрация P₂O₅.
3. Анализ исследуемого образца нитроаммофоски.

Точную навеску продажной нитроаммофоски массой 0,1 – 0,15 г взвешивают на аналитических весах и растворяют в 5 мл хлороводородной кислоты (разбавлением 1:1) при нагревании. Охлажденный раствор количественно переносят в мерную колбу емкостью 200 см³ и доводят до метки дистиллированной водой.

Аликвоту 20 см³ этого раствора переносят в мерную колбу емкостью 50 см³, добавляют 10 см³ раствора **B**, доводят до метки водой и через 10 мин измеряют оптическую плотность относительно "нулевого" раствора. По графику определяют количество P₂O₅ во взятой аликвоте (20 см³) и рассчитывают массовую долю P₂O₅ в нитроаммофоске с учетом разбавления.

$$\omega(P_2O_5) = \frac{m(P_2O_5) \times V(\text{колбы}) \times 100\%}{V(\text{пипетки}) \times m(\text{навески удобрения})}$$

ПРИЛОЖЕНИЕ

Таблица 1. Плотность водных растворов кислот, щелочей и аммиака при 20°C, г/см³

Массовая доля, %	H ₂ SO ₄	HNO ₃	HCl	KOH	NaOH	NH ₃
2	1,012	1,009	1,008	1,016	1,021	0,990
4	1,025	1,020	1,018	1,033	1,043	0,981
6	1,038	1,031	1,028	1,048	1,065	0,973
8	1,052	1,043	1,038	1,065	1,087	0,965
10	1,066	1,054	1,047	1,082	1,109	0,958
12	1,080	1,066	1,057	1,100	1,131	0,950
14	1,095	1,078	1,068	1,118	1,153	0,943
16	1,109	1,090	1,078	1,137	1,175	0,936
18	1,124	1,103	1,088	1,156	1,197	0,930
20	1,139	1,115	1,098	1,176	1,219	0,923
22	1,155	1,128	1,108	1,196	1,241	0,916
24	1,170	1,140	1,119	1,217	1,263	0,910
26	1,186	1,153	1,129	1,240	1,285	0,904
28	1,202	1,167	1,139	1,263	1,306	0,898
30	1,219	1,180	1,149	1,286	1,328	0,892
32	1,235	1,193	1,159	1,310	1,349	—
34	1,252	1,207	1,169	1,334	1,370	—
36	1,268	1,221	1,179	1,358	1,390	—
38	1,284	1,234	1,189	1,384	1,410	—
40	1,303	1,246	—	1,411	1,430	—
42	1,321	1,259	—	1,437	1,449	—
44	1,338	1,272	—	1,460	1,469	—
46	1,357	1,285	—	1,485	1,487	—
48	1,376	1,298	—	1,511	1,507	—
50	1,395	1,310	—	1,538	1,525	—
52	1,415	1,322	—	1,564	—	—
54	1,435	1,334	—	1,590	—	—
56	1,456	1,345	—	1,616	—	—
58	1,477	1,356	—	—	—	—
60	1,498	1,367	—	—	—	—

62	1,520	1,377	—	—	—	—
64	1,542	1,387	—	—	—	—
66	1,565	1,396	—	—	—	—
68	1,587	1,405	—	—	—	—
70	1,611	1,413	—	—	—	—
72	1,634	1,422	—	—	—	—
74	1,657	1,430	—	—	—	—
76	1,681	1,438	—	—	—	—
78	1,704	1,445	—	—	—	—
80	1,727	1,452	—	—	—	—
82	1,749	1,459	—	—	—	—
84	1,769	1,466	—	—	—	—
86	1,787	1,472	—	—	—	—
88	1,802	1,477	—	—	—	—
90	1,814	1,483	—	—	—	—
92	1,824	1,487	—	—	—	—
94	1,831	1,491	—	—	—	—
96	1,835	1,495	—	—	—	—
98	1,836	1,501	—	—	—	—
100	1,830	1,513	—	—	—	—

Таблица 2. Растворимость кислот, оснований и солей в воде.

Анионы	К А Т И О Н Ы																		
	H ⁺	Li ⁺	Na ⁺	K ⁺	(NH ₄) ⁺	Cu ²⁺	Ag ⁺	Mg ²⁺	Ca ²⁺	Sr ²⁺	Ba ²⁺	Zn ²⁺	Hg ²⁺	Al ³⁺	Sn ²⁺	Pb ²⁺	Mn ²⁺	Fe ²⁺	Fe ³⁺
Cl ⁻	P	P	P	P	P	P	H	P	P	P	P	P	P	P	P	M	P	P	P
Br ⁻	P	P	P	P	P	P	H	P	P	P	P	P	M	P	P	M	P	P	P
J ⁻	P	P	P	P	P	–	H	P	P	P	P	P	H	P	P	H	H	–	P
(NO ₃) ⁻	P	P	P	P	P	P	P	P	P	P	P	P	P	P	–	P	P	P	P
(CH ₃ COO) ⁻	P	P	P	P	P	P	P	P	P	P	P	P	P	P	–	P	P	–	P
S ²⁻	P	P	P	P	P	H	H	–	P	P	P	H	H	–	H	H	H	H	H
(SO ₃) ²⁻	P	P	P	P	P	H	H	H	H	P	H	H	H	–	–	H	H	–	H
(SO ₄) ²⁻	P	P	P	P	P	P	H	P	M	H	H	P	–	P	P	H	P	P	P
(CO ₃) ²⁻	–	P	P	P	P	–	H	H	H	H	H	H	–	–	–	H	H	–	H
(SiO ₃) ²⁻	H	P	P	P	–	–	–	H	H	H	H	H	–	–	–	H	H	H	H
(CrO ₄) ²⁻	P	P	P	P	P	H	H	P	M	M	H	H	H	–	–	H	H	–	–
(PO ₄) ³⁻	P	H	P	P	P	H	H	H	H	H	H	H	H	H	H	H	H	H	H
(OH) ⁻		P	P	P	P	H	–	H	M	M	P	H	–	H	H	H	H	H	H

P – растворимое вещество, M – малорастворимое, H – практически нерастворимое;

(–) черта означает, что вещество не существует или разлагается водой.

ЛИТЕРАТУРА

1. Алексеев В.Н. Количественный анализ / Алексеев В.Н. – М.: Высшая школа, Химия, 1972. – 504 с.
2. Бовыкина В.С. Задачи и упражнения по общей, неорганической и аналитической химии / В.С. Бовыкина, Т.Л. Бланк, А.Е. Грищенкова. – Вологда-Молочное, 2009. – 84 с.
3. Васильев В.П. Аналитическая химия. Книга 1 / В.П. Васильев. – М.: Дрофа, 2004. – 368 с.
4. Васильев В.П. Аналитическая химия. Книга 2 / В.П. Васильев. – М.: Дрофа, 2004. – 384 с.
5. Васильев В.П. Аналитическая химия. Сборник вопросов, упражнений и задач / В.П. Васильев, Л.А. Кочергина, Т.Д. Орлева. – М.: Дрофа, 2006. – 319 с.
6. Васильев В.П. Аналитическая химия. Лабораторный практикум / В.П. Васильев, Р.Н. Морозова, Л.А. Кочергина. – М.: Дрофа, 2006. – 415 с.
7. Грищенкова А.Е. Аналитическая химия. Количественный анализ / А.Е. Грищенкова, Н.Б. Рыжова. – Вологда-Молочное, 2005. – 41 с.
8. Золотов Ю.А. Основы аналитической химии. Том 1 / Ю.А.Золотов. – М.: Высшая школа, 2000. – 200 с.
9. Киреев В.А. Краткий курс физической химии / В.А. Киреев. – М.: Химия, 1988. – 624 с.
10. Коренман Я.Н. Практикум по аналитической химии / Я.Н. Коренман. – Воронеж, 2002. – 408 с.
11. Крешков А. П. Основы аналитической химии. Том 2 / А.П. Крешков. – М.: Химия, 1977. – 320 с.
12. Лидин Р.А. Константы неорганических веществ. Справочник / Р.А. Лидин, Л.Н. Андреева, Б.А. Молочко. – М.: Дрофа, 2008. – 685 с.
13. Ляликов Ю.С. Физико-химические методы анализа / Ю.С. Ляликов. – М.: Химия, 1974. – 536 с.
14. Ляликов Ю.С. Задачник по физико-химическим методам ана-

- лиза / Ю.С. Ляликов. – М.: Химия, 1972. – 270 с.
15. Толстоусов В.Н. Задачник по количественному анализу / В.Н. Толстоусов, С.М. Эфрос. – Л.: Химия, 1986. – 153 с.
 16. Цитович И.К. Курс аналитической химии / И.К. Цитович. – СПб.: Лань, 2004. – 496 с.
 17. Щеглова М.Н. Физико-химические методы анализа молока и молочных продуктов. Оптические методы анализа. / М.Н. Щеглова, Н.Б. Рыжова. – Вологда-Молочное, 2006. – 78 с.
 18. Щеглова М.Н. Физико-химические методы анализа молока и молочных продуктов. Электрохимические методы анализа. / М.Н. Щеглова, А.Е. Грищенкова, Н.Б. Рыжова. – Вологда-Молочное, 2008. – 64 с.
 19. Лабораторный практикум по аналитической химии: Учебно-методическое пособие/ В.С. Т.Л. Бланк, Бовыкина, М.Н. Щеглова, А.Е. Грищенкова, Н.Б. Рыжова, под общ. ред. Т.Л. Бланк. – Вологда-Молочное: ВЦ ВГМХА, 2010. - 110 с.: (учебники и учебные пособия для студентов высших учебных заведений).