

ФЕДЕРАЛЬНОЕ АГЕНТСТВО ПО ОБРАЗОВАНИЮ
Государственное образовательное учреждение высшего профессионального образования
«ТОМСКИЙ ПОЛИТЕХНИЧЕСКИЙ УНИВЕРСИТЕТ»
ЮРГИНСКИЙ ТЕХНОЛОГИЧЕСКИЙ ИНСТИТУТ

В.Ф. Торосян

**АНАЛИТИЧЕСКАЯ ХИМИЯ И
ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИЕ МЕТОДЫ АНАЛИЗА**

ПРАКТИЧЕСКОЕ РУКОВОДСТВО

*Рекомендовано в качестве учебного пособия
Научно-методическим советом
Юргинского технологического института (филиала)
Томского политехнического университета*

Издательство
Томского политехнического университета
2010

УДК 54(075)

ББК 24.1я73

Т61

Торосян В.Ф.

Т61 Аналитическая химия и физико-химические методы анализа. Практическое руководство: учебно-методическое пособие /В.Ф. Торосян – Томск: Изд-во Томского политехнического университета, 2010. – 195 с.

В учебно-методическом пособии представлены теория и лабораторные работы по аналитической химии и физико-химическим (инструментальным) методам анализа. Принята единая схема изложения материала: приводится общая характеристика метода, описание теоретических положений конкретного анализа и методика его выполнения с подробным перечнем всех реактивов, оборудования и приборов, необходимых при выполнении эксперимента.

Ко всем лабораторным работам даны контрольные вопросы и задачи. В пособии, по мнению авторов, представлены наиболее наглядные и интересные работы.

Учебно-методическое пособие предназначено для студентов технологических специальностей высших учебных заведений, изучающих Аналитическую химию и физико-химические методы анализа.

УДК 54(075)

ББК 24.1я73

Рецензенты

Доктор химических наук, профессор ТГПУ

Еремин Л.П.

Доктор химических наук,
зав. каф. орг. химии ТГПУ, профессор

Полещук О.Х.

© Торосян В.Ф., 2010

© Юргинский технологический институт (филиал)
Томского политехнического университета, 2010

© Оформление. Издательство Томского
политехнического университета, 2010

Предисловие

Учебно-методическое пособие «Аналитическая химия и физико-химические методы анализа. Практическое руководство» предназначено для студентов технологических специальностей высших учебных заведений. В нем представлены теория и лабораторные работы по качественному и количественному анализу. Принята единая схема изложения материала: сначала приводится общая характеристика метода, затем описание теоретических положений конкретного анализа и методика его выполнения с подробным перечнем всех реактивов, оборудования и приборов, необходимых при выполнении эксперимента.

Любое аналитическое определение заключается в выяснении как качественного состава образца: числа и природы составляющих его компонентов, так и количественного содержания интересующих компонентов. В аналитической химии используются различные методы определения, поэтому особое внимание в данном пособии уделено описанию техники эксперимента. Ко всем лабораторным работам даны контрольные вопросы и задачи. В приложении к руководству приведены справочные данные, необходимые для выполнения лабораторных работ и подготовки к коллоквиумам.

Учебно-методическое пособие ориентировано на анализ большого числа веществ как неорганических, так и органических. Оно позволяет, используя ту или иную методику, менять объекты анализа, учитывая специальность студентов.

При выполнении ряда работ представлены инструкции к приборам, имеющимся в лаборатории.

В учебно-методическом пособии, по мнению авторов, предложены наиболее наглядные и интересные работы.

I. Основные правила и организация работы в лаборатории аналитической химии

От правильной организации работы и рабочих мест в аналитической лаборатории, использования современных аналитических приборов, высококачественных химических реактивов и новейших методик анализа, а также от профессиональной подготовки аналитика во многом зависит качество проводимых анализов. Необходимо отметить, что химик-аналитик в своей работе каждый день сталкивается с различным оборудованием, дорогостоящими приборами, лабораторной посудой, с обширным ассортиментом химических реактивов. Все это заставляет его постоянно совершенствовать организацию своей работы в лаборатории, строго соблюдать правила техники безопасности. Особенно это касается работы с разнообразными химическими реактивами, подавляющее большинство которых ядовито. Поэтому вопросам организации безопасности труда химиков-аналитиков должно уделяться особое внимание.

1.1. Техника безопасности в лаборатории аналитической химии

1. Работать одному в лаборатории строго запрещается.
2. Нельзя работать в лаборатории без халата. Он должен быть сшит только из хлопчатобумажной ткани.
3. На лабораторном столе нельзя держать посторонние вещи (портфель, сумку, головной убор, одежду, книги и т. д.). Для них следует отвести специальное место.
4. В лаборатории категорически запрещается пить воду, принимать пищу, курить.
5. Работая в лаборатории, следует соблюдать тишину, чистоту и порядок на рабочем месте.
6. Приступая к анализу, следует предварительно ознакомиться со свойствами веществ, необходимых для работы.
7. Необходимо внимательно прочитать надпись на этикетке посуды, в которой содержится вещество, необходимое для работы. Пользоваться реактивами без этикеток (или с нечетко написанными этикетками) запрещается.
8. Нельзя брать химические вещества незащищенными руками. Сыпучие реактивы следует отбирать сухим шпателем или специальной ложкой.
9. Категорически запрещается всасывать ртом в пипетку растворы кислот, едких щелочей и аммиака, имеющих концентрацию свыше 5%.

10. Измельчение твердых гидроксидов калия, натрия, кальция, а также сульфида натрия разрешается проводить только в вытяжном шкафу. При этом необходимо надеть защитные очки и резиновые перчатки, а волосы накрыть косынкой (шапочкой).

11. С ядовитыми, раздражающими органы дыхания и сильно пахнущими веществами необходимо работать только в вытяжном шкафу. При этом следует надеть защитные очки и резиновые перчатки, а при необходимости — противогаз.

12. Не пробуйте химические вещества на вкус. При исследовании запаха жидкости нужно осторожно направлять к себе ее пары легким движением ладони.

13. Концентрированные кислоты, щелочи, ядовитые и сильно пахнущие вещества следует хранить в хорошо вентилируемом вытяжном шкафу. Концентрированные соляную и азотную кислоты разрешается переливать (добавлять) только в вытяжном шкафу. Там же производится нейтрализация кислот аммиаком, а также работа с сероводородом.

14. При разбавлении кислоты (особенно серной) необходимо осторожно, небольшими порциями, при постоянном перемешивании прибавлять ее к воде (а не наоборот). При этом глаза должны быть защищены очками.

15. Металлический натрий нужно обязательно хранить под слоем керосина (толуола, ксилола), не содержащего воду.

16. Растворение проб в кислотах или щелочах следует проводить только в вытяжном шкафу.

17. Выпаривание растворов при определении кремниевой кислоты и удаление солей аммония разрешается только в вытяжном шкафу.

18. Работа с плавиковой кислотой допускается только после дополнительного инструктажа по технике безопасности. При этом работа проводится в вытяжном шкафу, стекла которого смазаны вазелином.

19. Работу с органическими растворителями (эфир, спирт, ацетон, бензол и др.) следует проводить вдали от источника открытого огня (горелки, электрические плитки, муфельные печи).

20. Нагревая фильтраты на электрической плитке или водяной бане, необходимо их тщательно перемешивать во избежание выброса кипящей жидкости в лицо.

21. Нельзя держать при нагревании пробирку или колбу отверстием к себе или в сторону стоящего рядом человека.

22. Легковоспламеняющиеся и взрывоопасные жидкости нужно обязательно хранить в металлических шкафах в количестве, не

превышающем ежедневной потребности. Ключи от этих шкафов должны находиться у заведующего лабораторией.

23. Если около газовой горелки чувствуется запах газа, срочно переключите газ, поступающий к горелкам. Войдя в лабораторию и почувствовав запах газа, выключите общую газовую магистраль и тщательно проветрите помещение. При этом категорически запрещается пользоваться спичками, а также включать электрический свет!

24. Работа с незаземленными электроприборами запрещена!

25. Будьте осторожны при работе с центрифугой. Устанавливаемые пробирки должны быть попарно уравновешены. Не прикасайтесь руками к вращающемуся ротору центрифуги. Нельзя включать центрифугу со снятой предохранительной крышкой.

26. Не выбрасывайте в раковину бумагу, фильтры, вату, стекло от разбитой химической посуды.

27. Бережно и аккуратно обращайтесь с лабораторной посудой, приборами и предметами оборудования. Старайтесь разумно экономить реактивы, воду, газ и электроэнергию.

28. Перед уходом из лаборатории обязательно вымойте руки с мылом и вытрите их чистым полотенцем (или высушите под электрополотенцем).

29. Уходя из лаборатории, проверьте, выключены ли вода, газ и электроэнергия на вашем рабочем месте.

1.2. Правила поведения при несчастных случаях

1. При ожоге концентрированными кислотами необходимо промыть обожженное место струей воды, а затем — 2 — 3%-ным раствором соды.

2. При ожоге едкими щелочами пострадавшее место промыть водой до полного удаления щелочи, а затем — 2 — 3%-ным раствором борной или уксусной кислоты. При химических ожогах глаза необходимо осторожно промыть водой и оказать первую медицинскую помощь пострадавшему (при необходимости вызвать «Скорую помощь» по телефону 03).

3. При термических ожогах необходимо обработать обожженное место мазью или 7%-ным раствором перманганата калия и наложить повязку. При необходимости отправить пострадавшего в медпункт.

4. При порезах стеклом место пореза осторожно протереть ватой, смоченной йодистой настойкой (предварительно убедитесь в том, что в ране нет осколков стекла), а затем, приложив к ране вату, забинтовать. При серьезных травмах пострадавшего отправить в медпункт.

5. В случае воспламенения одежды необходимо немедленно набросить на пострадавшего халат или одеяло, сбив пламя.

6. При возникновении пожара в лаборатории необходимо сразу же отключить вентиляцию и электроэнергию. Принять все меры к ликвидации очага загорания. При необходимости воспользоваться огнетушителями или вызвать пожарную команду (телефон 01).

1.3. Организация рабочего места в лаборатории. Ведение лабораторного журнала

Правильная организация рабочего места — залог продуктивной работы химика-аналитика, от которой зависит точность и надежность выполняемых анализов. Чувство комфорта, устранение физического неудобства и даже безопасность в работе во многом определяются продуманностью в оснащении рабочего места приборами и оборудованием.

Лабораторный стол — основное рабочее место химика-аналитика. Первое требование к столу — хорошее освещение и правильный подбор его высоты. При искусственном освещении необходимо стремиться к тому, чтобы лампы (желательно — дневного света) были закреплены на полках стола на уровне 60 — 100 см от его поверхности. При этом желательно, чтобы лампы были оснащены козырьком, препятствующим попаданию света в глаза аналитика. Поверхность стола обычно покрывают бесцветным пластиком или выкладывают керамической плиткой. Посередине стола (или, наоборот, на его краю) находится многоярусный ящик — штатив с групповыми реагентами и индикаторами. На столе должны находиться газовая горелка (или электрическая плитка), металлический штатив. На полках стола следует удобно расположить химические стаканы и воронки, мерные колбы и мерные цилиндры, а также склянки (капельницы) с растворами индикаторов. Там же можно поставить штатив с пробирками, промывалку, воронку для ускоренного микрофильтрации и т. д. В ящиках стола обычно размещают индикаторную и фильтровальную бумагу, стеклянные палочки, градуированные пипетки, капилляры, капельные пластинки, термометры, часовое стекло, фарфоровую пластинку, чашку и тигель, асбестовую сетку и т. д. На торцевой части полок (над раковиной) обычно ставят бутылку с дистиллированной водой. Около раковины — ерш для мытья посуды, мыльница с мылом и чистое полотенце. К лабораторному столу должна быть подведена электроэнергия (220, 127 В).

Часто на лабораторном столе размещают бюретки для титрования, закрепленные в штативах или специальными приспособлениями к полке стола. Однако чаще с этой целью в лаборатории устанавливают отдельный стол с титровальными бюретками (титровальный стол). На верхней полке такого стола находятся емкости (бутыли) с растворами, которые с помощью резинового шланга сообщаются с бюретками. Титровальный стол должен хорошо освещаться источником рассеянного света (через матовое стекло), расположенным сзади бюреток.

На лабораторном столе необходимо постоянно соблюдать порядок и чистоту. Нужно стремиться к тому, чтобы прибор, посуда, индикаторы всегда находились на обычном месте. Представьте себе, сколько времени уходит на поиски обычного стакана, поставленного в другое место! Старайтесь сразу же протереть загрязненный участок стола, вымыть использованную посуду. Для этого не обязательно ждать окончания работы.

Чистота химических реагентов — залог правильного анализа. Нельзя менять пробки-пипетки у склянок с реагентами или выливать (высыпать) неиспользованные вещества в общую посуду, в которой они хранились. Для каждого реагента должна быть отдельная пипетка или шпатель. При внесении вещества в пробирку или стакан нужно стараться, чтобы пипетка или шпатель не прикасались к их стенкам.

Реактивы для общего пользования размещают в отдельном шкафу в доступном месте лаборатории. Кислоты и щелочи, а также ядовитые и сильно пахнущие вещества, как уже говорилось, должны находиться в вытяжном шкафу и быть снабжены соответствующими этикетками. Работу с этими реактивами проводят только в вытяжном шкафу.

На отдельном столе (обычно с его края) крепится центрифуга, доступ к которой должен быть свободным.

Для выполнения физических и физико-химических методов анализа имеются специальные лаборатории, для которых существуют свои особые правила.

При выполнении химических анализов студент или сотрудник лаборатории должен вести лабораторный журнал. Определенных правил по ведению журнала нет. Однако в нем должны отражаться главные моменты проведения анализа. Кроме основной методики определения в журнале необходимо указать все то, на что обратил внимание аналитик во время работы: необычное поведение вещества, ошибка в методике анализа, случайная ошибка в определении и т. д. В рабочем журнале указывают дату и название выполняемой работы

(анализа), а затем, в произвольной форме, записывают следующие данные:

1) описание методики анализа (с указанием литературы, из которой взята методика);

2) уравнения реакций, протекающих при анализе (в молекулярной и ионной формах);

3) описание процесса анализа (результаты взвешивания, титрования, а также данные, используемые для расчета анализа);

4) запись особенностей, отмеченных в ходе анализа (отклонения от методики, ошибки, вынужденные повторения и т. д.);

5) расчет результатов анализа (с расчетной формулой и результатами вычислений).

Результаты анализа лучше оформить в виде таблицы. Выполненная работа подписывается лаборантом, а затем, если анализ выполнен правильно, — преподавателем.

II. Лабораторная химическая посуда и приборы

2.1. Химическая посуда, используемая в анализе

Химическую посуду, предназначенную для работы в аналитической лаборатории, можно условно разделить на две группы: посуда общего назначения и посуда специального назначения. К посуде общего назначения относят ту, которая обязательно присутствует в лаборатории и без которой нельзя провести многие работы по анализу. Это — пробирки, стаканы, колбы, воронки простые и делительные, колбы Бунзена и Эрленмейера (конические), холодильники и др. К посуде специального назначения относят: аппарат Киппа, склянки Тищенко, дефлегматоры, пикнометры, ареометры, приборы для определения температур плавления и кипения и др. К мерной посуде относят: мерные цилиндры, пипетки и бюретки, мерные колбы.

Аппарат Киппа (рис. II.1) - прибор для получения газов (H_2S и др.). Разборку, промывку и зарядку аппарата Киппа производят под тягой.

Ареометры (рис. II.2) — приборы для определения плотности жидкости. Различают ареометры для жидкости легче воды и для жидкости тяжелее воды. У ареометров первого типа отсчет шкалы производится от 1,000 до 0,700, а у ареометров второго типа — от 1,000 и выше. Измерения плотности ареометром проводят при 20 °С.

Бюретки (рис. II.3) служат для измерения объема выливаемой жидкости. Бюретки могут быть со стеклянным краном и без крана (с

зажимом или специальным шариковым запором). Наиболее часто применяются бюретки на 25 и 50 мл. Деления бюретки соответствуют миллилитрам и их десятым долям. В лабораторной практике бюретки в основном используются для титрования. Крепление бюретки для титрования изображено на рис. П.3, г.

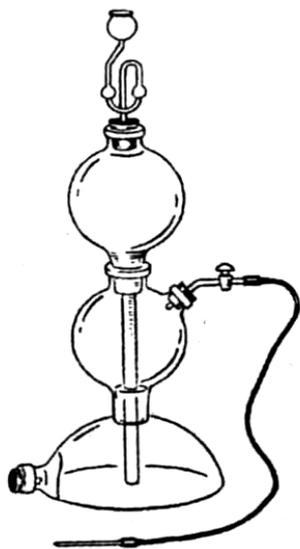
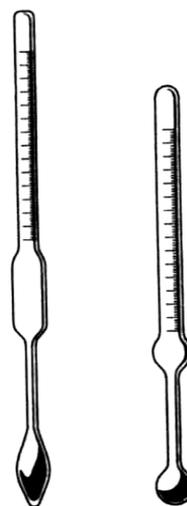
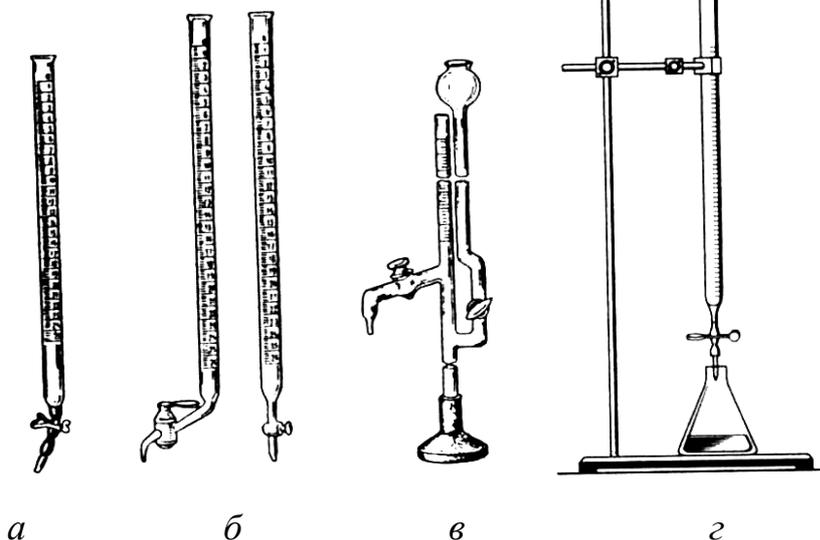


Рис.П.1. *Аппарат Киппа*



а б

Рис.П.2. *Ареометры для определения плотности жидкости легче воды (а) и жидкости тяжелее воды (б)*



а б в г

Рис.П.3. *Бюретки: а – с зажимом Мора, б – с краном, в – микробюретка, г – крепление бюретки для титрования*

Бюксы стеклянные (рис. П.4) с притертыми крышками служат для взвешивания твердых и жидких веществ, а также для их хранения.

Воронки стеклянные (рис. П. 5) простые с длинной ножкой (*а*) служат для переливания жидкостей и фильтрования, а воронки с короткой широкой ножкой (*б*) — для пересыпания порошкообразных веществ. При необходимости разделения несмешивающихся жидкостей используют делительные воронки (*в*), которые представляют собой толстостенные цилиндры, на короткой ножке которых расположен кран. Верхняя часть воронки закрывается пробкой.



Рис.П.4 Бюксы стеклянные.

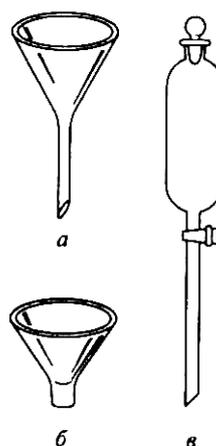


Рис.П.5. Воронки стеклянные: *а* – с длинной ножкой, *б* – с короткой широкой ножкой, *в* – делительная воронка

Дефлегматоры (рис. И. 6) применяют для более тщательной фракционной перегонки. В верхнее отверстие дефлегматора вставляют термометр, а с помощью отводной трубки (в верхней части) дефлегматор соединяют с холодильником.

Капельницы (рис. П.7) используют в основном для хранения индикаторов, а также для отмеривания жидкостей каплями.

Колбы конические Эрленмейера (рис. П.8). Часто применяют при титровании. Конические колбы бывают различной вместимости. Нагревают содержимое в них только через асбестированную сетку или на бане.

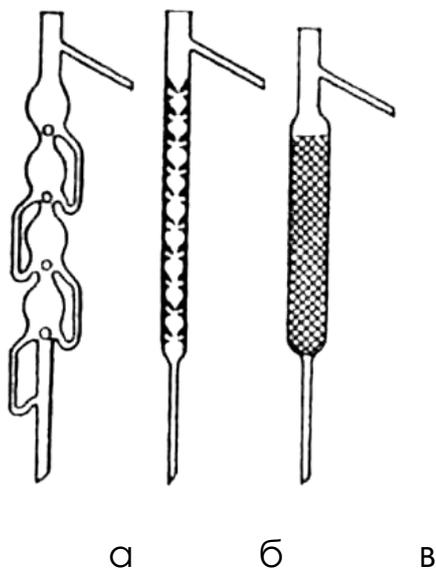


Рис.П.6: Дефлегматоры:

а – шариковый, б – «ёлочка», в – с насадкой

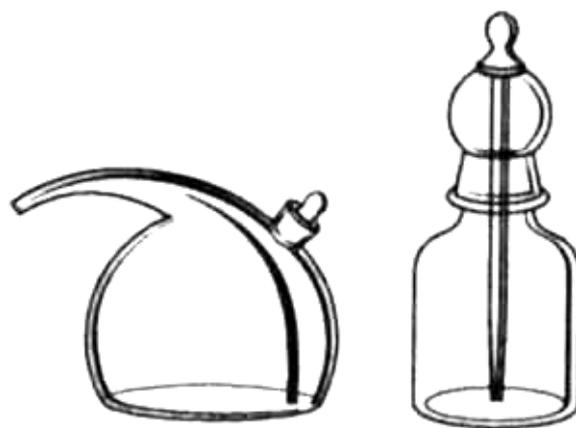


Рис.П.7: Капельницы

Колбы мерные (рис. П.9) используют для приготовления растворов точной концентрации. Они имеют удлиненную узкую шейку, на которой нанесена кольцевая черта, показывающая уровень наполнения. В отличие от бюреток и пипеток мерные колбы рассчитаны обычно не на выливание, а на вливание определенного объема жидкости. Для количественного анализа наиболее часто используют мерные колбы вместимостью 50; 100; 200; 250; 500 и 1000 мл.

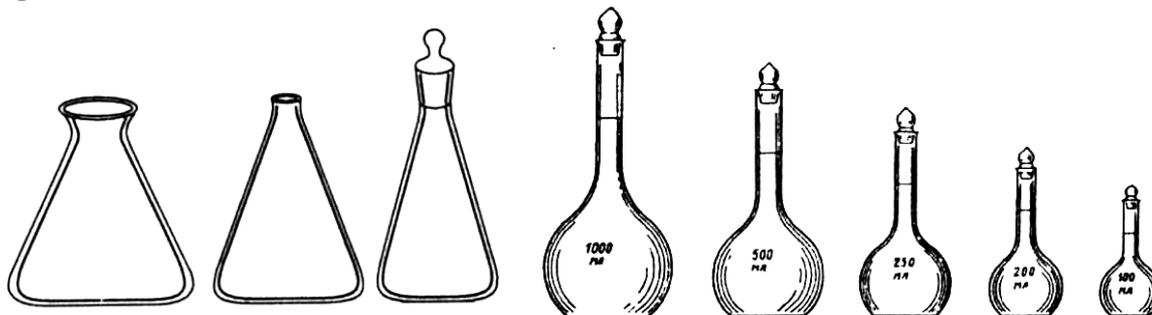


Рис. П.8. Колбы конические
Эрленмейера

Рис. П.9: Колбы мерные

Колбы для отсасывания (Бунзена) и воронки для фильтрования (Бюхнера) (рис. П.10). Колба Бунзена — толстостенная

колба конической формы с отростком в верхней части (для соединения с вакуумным насосом), служит для фильтрования при пониженном давлении. Фарфоровые воронки Бюхнера имеют дырчатое дно, на которое укладывают влажный фильтр, закрывающий все отверстия на дне воронки.

Колбы химические (рис. П.11) бывают круглодонные и плоскодонные. Последние широко используются в аналитической практике. Служат для хранения жидких реактивов и растворов. Круглодонные колбы применяют для нагревания жидкостей и растворов.

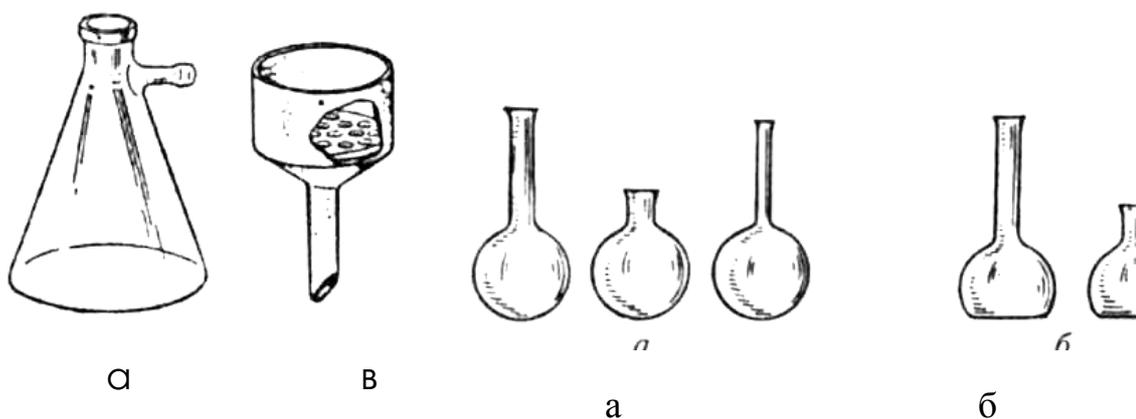


Рис. П.10: Колбы Бунзена для отсасывания (а) и воронка Бюхнера для фильтрования (б)

Рис. П.11: Колбы химические: а – круглодонные, б – плоскодонные.

Пробирки (рис. П.12). Обычно применяют стеклянные цилиндрические и конические пробирки вместимостью 2 - 5 мл. Цилиндрические пробирки используют для проведения качественных реакций, а конические — для реакций осаждения (разделение ионов и отделение раствора от осадка центрифугированием). Для хранения пробирок служат штативы.

Пипетки простые (рис. П. 13) представляют собой стеклянные трубки диаметром 4 - 5 мм и длиной 25 - 40 мм. На один конец трубки одевают резиновый баллончик, а другой конец оттягивают до образования капилляра и слегка оплавливают его конец. Такие капиллярные пипетки применяют для отбора проб анализируемых растворов, отделения центрифугата от осадков, внесения реактивов и т. д. Для этих целей пригодны и обычные медицинские пипетки.

Посуда фарфоровая (рис. П.14) используется для выпаривания жидкостей (стаканы, чашки), для фильтрования растворов (воронки),

для измельчения образцов (ступка с пестиком), для прокаливания веществ (тигли).

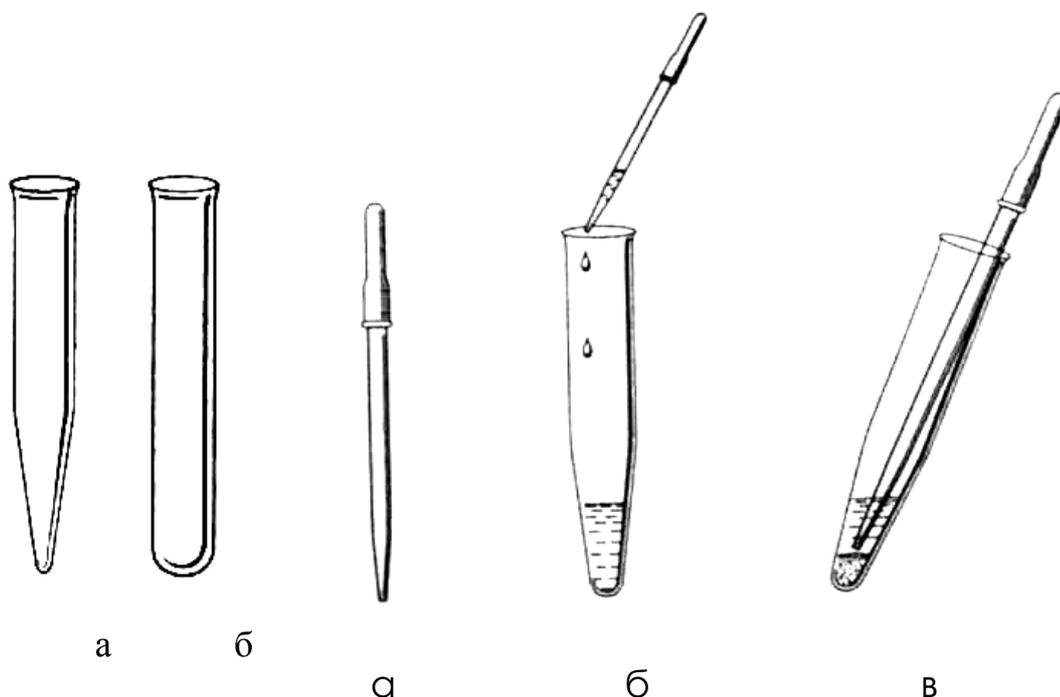


Рис. П.12. Пробирки: а – конусные, б - круглодонные

Рис. П.13. Пипетки простые: а – капиллярная пипетка с резиновым баллончиком, б – положение пипетки при прибавлении реактива, в – отделение центрифугата от осадка

Пипетки мерные (градуированные пипетки и пипетки Мора) длинные узкие трубки с расширением в середине (рис. П.15). На узкой верхней части имеется специальная метка. Мерные пипетки служат для отбора точно отмеренного объема раствора (жидкости). Для этого оттянутый (нижний) конец пипетки глубоко погружают в жидкость и через верхний конец с помощью груши осторожно засасывают раствор. При этом нужно добиться, чтобы раствор заполнил пипетку выше метки приблизительно на 2 - 3 мм. Затем быстро закрывают верхнее отверстие пипетки пальцем и вынимают ее из жидкости. Осторожно манипулируя пальцем, выпускают лишнюю жидкость до тех пор, пока нижний край мениска не достигнет метки. Потом палец снова прижимают к отверстию. Наполненную таким образом пипетку переносят в другой сосуд, открывают верхнее отверстие и дают жидкости стечь. В лабораторной практике чаще всего используют пипетки Мора

вместимостью 10; 20; 25 и 50 мл. Особая точность достигается с помощью микропипеток.

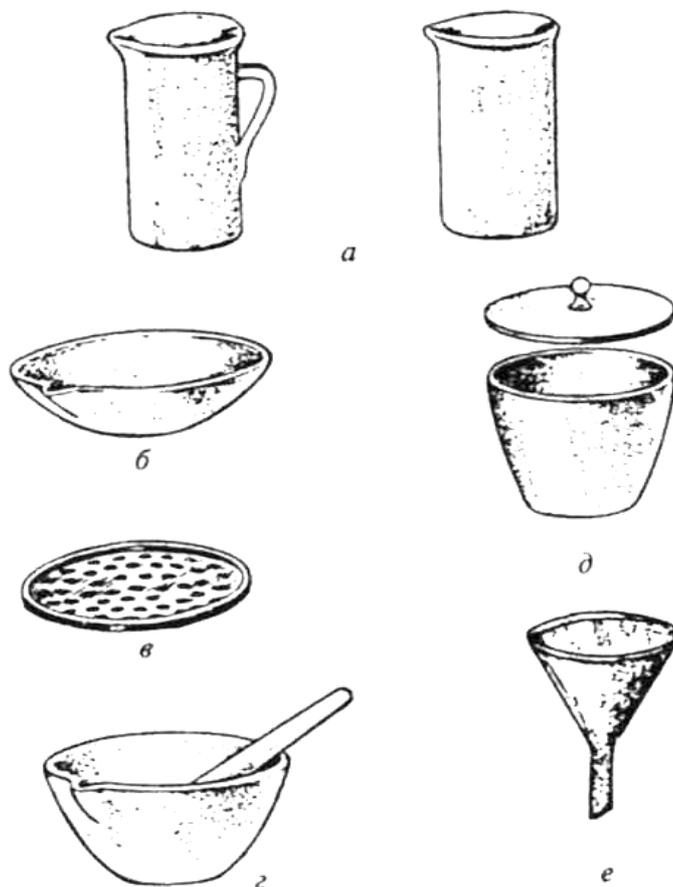


Рис. П.14. Посуда фарфоровая: а – стаканы, б – чашка для выпаривания жидкости, в – сетка для фильтрования, г – ступка с пестиком, д – тигель, е - воронка

Пикнометр Оствальда (рис. П.16) — прибор для определения относительной плотности. Он состоит из трех частей: «носик», шарик и «хвостик» с меткой. При помощи груши, присоединенной к «хвостику», через «носик» осторожно всасывают исследуемую жидкость (несколько выше метки). В течение 10 - 15 мин пикнометр термостатируют при 20 °С. Избыток жидкости убирают кусочком фильтровальной бумаги, прикасаясь к «носику» пикнометра. Пикнометр тщательно вытирают снаружи и взвешивают на аналитических весах. Ту же операцию проводят с дистиллированной водой.

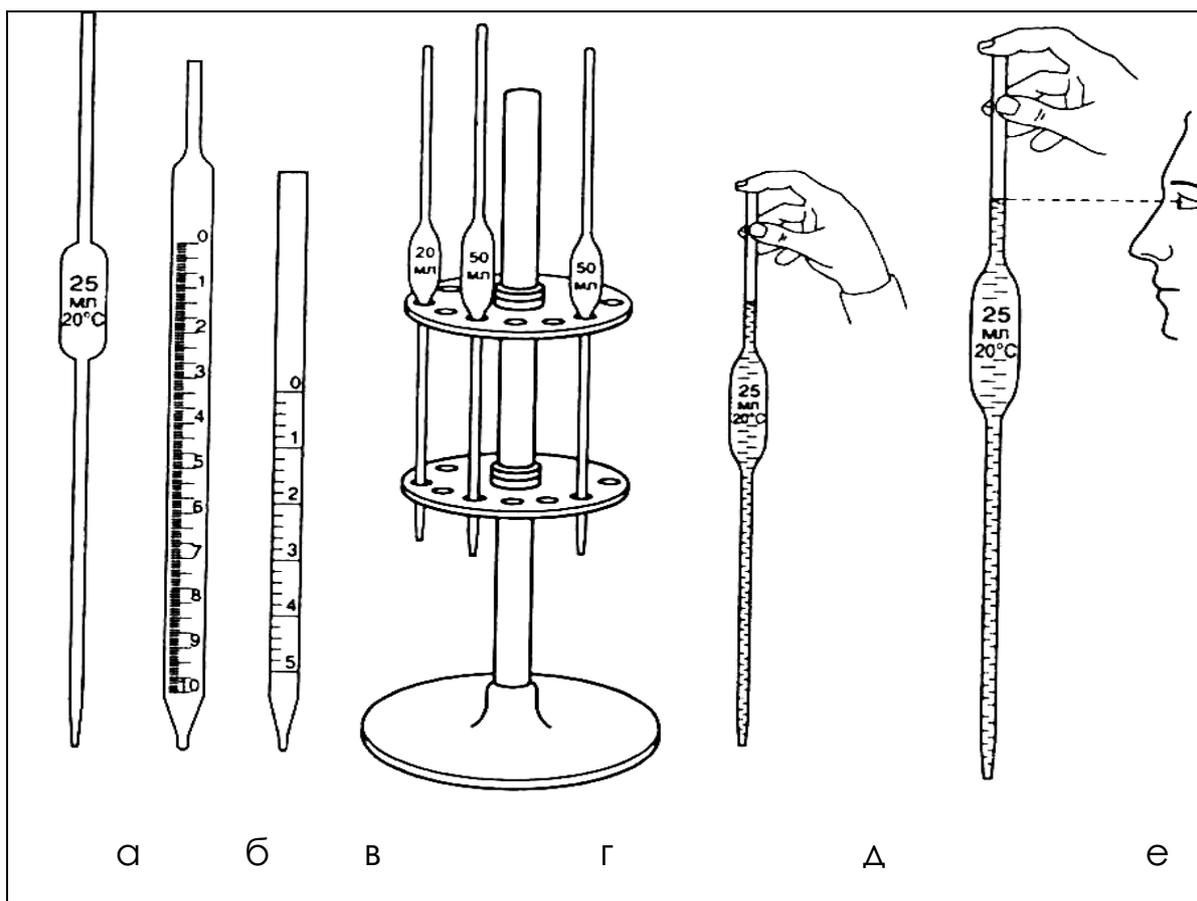


Рис. П.15. Пипетки мерные, (градуированные пипетки и пипетки Мора):

а – пипетка Мора, б – градуированная пипетка, в – микропипетка, г – штатив для мерных пипеток, д – заполнение пипетки мора жидкостью, е – определение отмеренного объема жидкости.

Промывалка (рис. П.17) применяется для споласкивания лабораторной посуды дистиллированной водой, для добавления дистиллированной воды к раствору, промывания осадков и т. д.

Приспособления для ускоренного микрофилтрования (рис. П.18) состоит из трех частей: толстостенной пробирки с отводом для создания вакуума, воронки и «гвоздика», который опускается стержнем в воронку. На его шляпку накладывается фильтр, вырезанный в виде кружка. Диаметр фильтра немного больше шляпки «гвоздика». Перед фильтрованием кружок фильтра смачивают водой.

Реактивная склянка с пипеткой (рис. П.19) служит емкостью для растворов реагентов. Обычно для этой цели используют чистые флаконы из-под пенициллина (емкостью 10 - 15 мл), которые

закрываются пробкой — пипеткой. На реактивную склянку наклеивают этикетку с названием реактива.

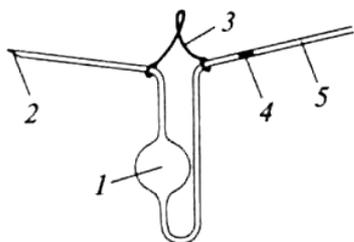


Рис. П.16. *Пикнометр Оствальда*: 1 – шарик, 2 – «носик», 3 – проволочная петля, 4 – метка, 5 – «хвостик»



Рис. П.17. *Промывалка*

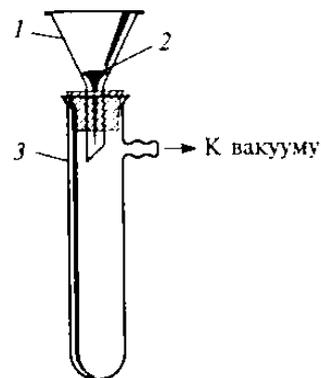


Рис. П.18. *Приспособления для ускоренного микрофилтрования*: 1 – воронка, 2 – «гвоздик» с фильтром, 3 – толстостенная колба

Склянки промывные (рис. П.21) применяют для осушки, очистки или улавливания некоторых газов. Наиболее часто используют склянки Тищенко и Дрекслея. Заполняют их серной кислотой или концентрированным раствором щелочи.

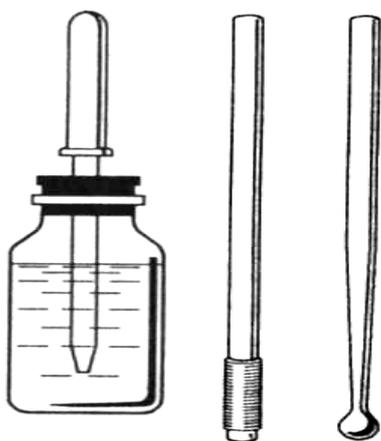


Рис. П.19: *Реактивная склянка с пипеткой*

Рис. П.20: *Стеклянные палочки*

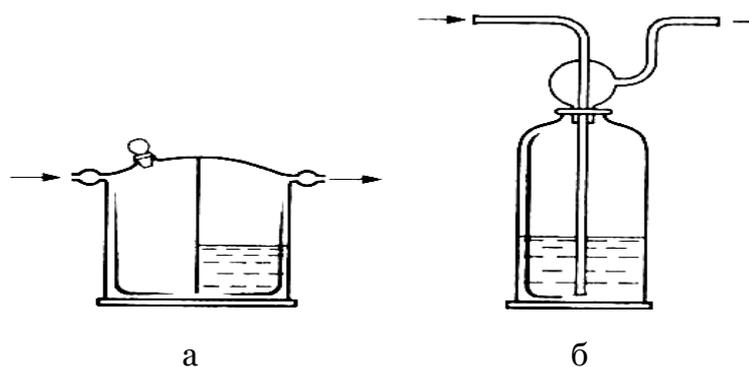


Рис. П.21: *Склянки промывные*: а – склянка Тищенко, б – склянка Дрекслея

Стеклянные палочки для перемешивания (рис. П.20). Обычная длина таких палочек 15 - 20 см, диаметр около 4 мм. На конце, который немного оттянут, имеется небольшой шарик. Часто на конец палочки надевают кусочек резиновой трубки.

Стаканы химические (рис.П.22) обычно изготавливаются из термостойкого стекла. Они отличаются различной вместимостью (от 50 до 1000 мл).

Термометры (рис. П.23). Без них не обходится ни одна химическая лаборатория. Чаще всего используют ртутные термометры, представляющие собой стеклянные капилляры, имеющие на конце резервуар для ртути. Капилляр находится в центре полой стеклянной трубки и лежит на фарфоровой пластинке, на которую нанесена шкала в градусах Цельсия. Обычные химические термометры позволяют измерять температуру от -30 до 360 °С. Наиболее распространены термометры со шкалой в 100, 150, 200, 250, 300 и 360 °С. Для очень точных измерений температур (определение температур плавления и кипения) применяют специальные термометры («нормальные»), имеющие цену деления 0,1 °С. Термометры - очень хрупкие приборы, поэтому с ними нужно обращаться очень осторожно и бережно.

Установка для фильтрования холодных растворов через стеклянную воронку (рис. П.24). На штативе крепится стеклянная воронка, под которую ставят стакан. В воронку помещают бумажный фильтр.

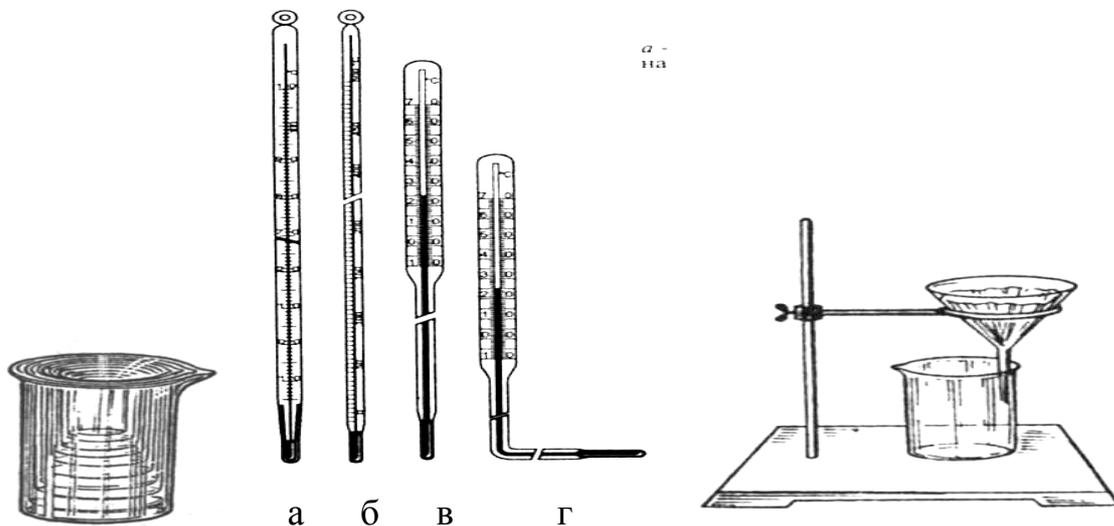


Рис. П.22:
Стаканы химические

Рис. П.23: Термометры: а - обычный ртутный, б - палочковый азонаполненный, в - технический прямой, г - технический угловой.

Рис. П.24. Установка для фильтрования холодных растворов через стеклянную воронку.

Холодильники (рис. П.25) служат для охлаждения и конденсации паров, образующихся при кипении жидкостей. Существует несколько типов холодильников. В химической практике наиболее широко используется холодильник Либиха. Он бывает нисходящим и обратным. Нисходящий холодильник применяют в установках для простой перегонки, а также для перегонки при уменьшенном давлении. В этом случае его крепят к установке с небольшим наклоном в сторону приемника для перегоняемой жидкости. Если же холодильник используют как обратный, то его крепят в штативе строго вертикально. В этом положении он используется для конденсации паров долго кипящей жидкости. Охлажденная вода подключается со стороны нижнего отвода.

Эксикаторы (рис. П.27) — емкости из толстостенного стекла, предназначенные для высушивания твердых веществ. Различают обычные и вакуум-эксикаторы. В последних на крышке имеется тубус, в который на резиновой пробке вставляют трубку с краном. Эту трубку через манометр и предохранительную склянку соединяют с водоструйным насосом (рис. П.28) и создают в эксикаторе вакуум. Вещество, которое подвергают сушке, на часовом стекле или чашке Петри ставят на фарфоровую подставку, лежащую на выступающих бортах средней части эксикатора. В качестве осушающего агента применяют безводные хлорид кальция, сульфат магния, натронную известь, оксид фосфора (V) и др.

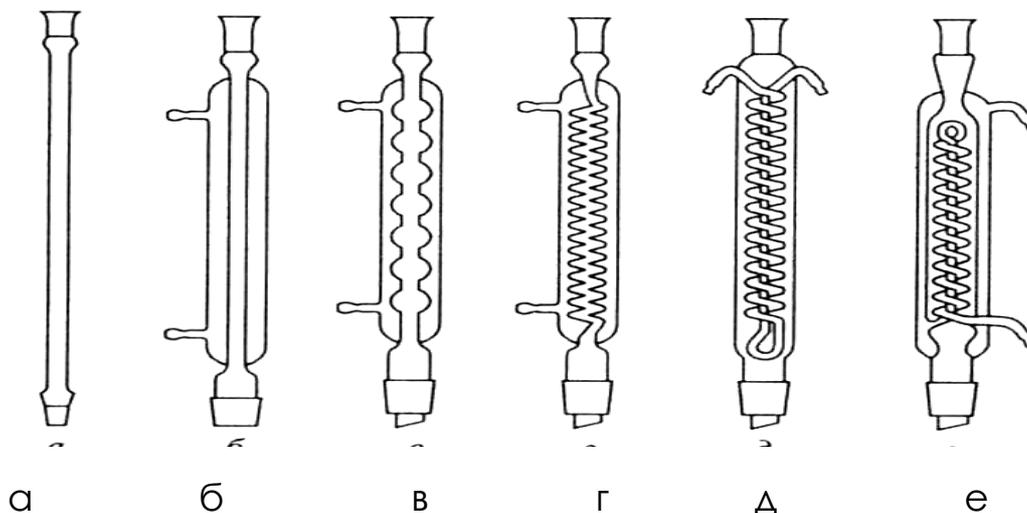


Рис. П.25. Холодильники:

а – воздушный, б – Либиха, в – обратный шариковый, г – обратный с охлаждаемой спиралью (змеевиковый), д – обратный с охлаждаемой спиралью (Димрота), е – обратный с двойным охлаждением (рубашкой и охлаждающей спиралью).

Цилиндры мерные (рис. П.26) используют для измерения жидких реактивов, для приготовления растворов приблизительной концентрации (но не для точного измерения объемов).

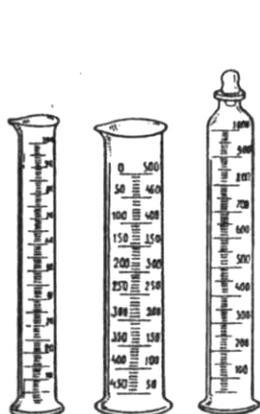


Рис. П.26. Цилиндры мерные

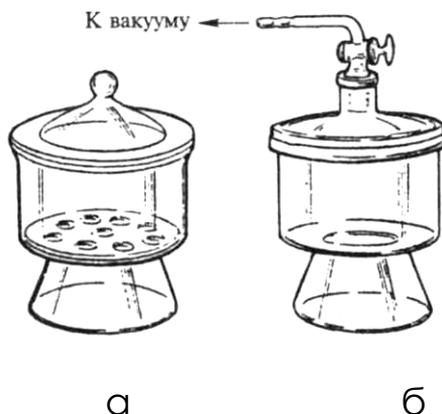


Рис. П.27. Эксикаторы:
а – обычный, б - вакуумный

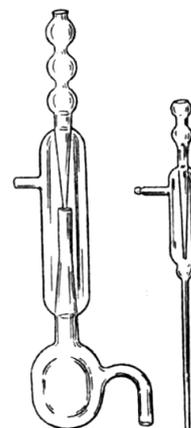


Рис. П.28.
Водоструйный вакуум - насос

2.2. Требования к чистоте химической посуды

Приступить к выполнению химического анализа можно только тогда, когда под рукой у химика-аналитика будет необходимый набор химической посуды. Обязательно и другое требование: посуда всегда должна быть чистой. От этого зависит результат анализа. Лабораторную посуду моют сначала водопроводной водой, а загрязненные места оттирают «ершами». Но бывает, что и это не помогает. Тогда посуду наполняют «хромовой смесью» (насыщенный раствор $K_2Cr_2O_7$ в концентрированной серной кислоте). Эту смесь готовят из расчета: вода — 100 мл, $K_2Cr_2O_7$ — 6 г, серная кислота ($d_4^{20} = 1,84$) — 100 мл. Следует помнить, что обращение с «хромовой смесью» требует особой осторожности. Нельзя допускать, чтобы она попала на тело или одежду. Наполненную «хромовой смесью» посуду обычно оставляют на ночь.

После мытья посуду тщательно ополаскивают несколько раз дистиллированной водой и сушат. Можно применять методы холодной (без нагревания) и горячей (с нагреванием) сушки. В первом случае вымытую посуду надевают на колышки специальной доски, обычно висящей над раковиной, и оставляют до тех пор, пока посуда не высохнет. Во втором случае посуду сушат струей горячего воздуха, поступающей из воздуходувки.

Работа с платиновой посудой

В аналитической практике широко используется платиновая посуда (тигли, чашки и т. д.). Но платина — драгоценный металл, поэтому при работе с платиновой посудой следует соблюдать специальные правила и особую осторожность.

Платиновую посуду разрешается применять только для выполнения следующих работ:

- 1) сплавление средних и кислых силикатов с карбонатами щелочных металлов;
- 2) спекание пробы с карбонатом кальция и хлоридом аммония для определения щелочных металлов в силикатах;
- 3) растворение проб в фтористоводородной кислоте;
- 4) определение содержания кремниевой кислоты в минералах, горных породах и искусственных силикатных материалах.

Использовать платиновую посуду для других целей категорически запрещается. Платиновая посуда всегда хранится у заведующего лабораторией в несгораемом опечатанном шкафу. Студенты и сотрудники получают ее по подписанной ими заявке, в которой указывают наименование посуды (шифр), ее количество и массу, цель использования и срок возвращения. К заявке прикладывают документ (паспорт, служебное удостоверение или студенческий билет). В присутствии лица, которому выдается платиновая посуда, производится проверка ее массы. Это выполняет зав. лабораторией на аналитических весах с точностью до 0,0001 г.

Полученная масса проставляется в заявке, которая подписывается зав. лабораторией и зав. кафедрой. За время работы студент или сотрудник, работающий с платиновой посудой, несет за нее полную материальную ответственность. Поэтому категорически запрещается оставлять платиновую посуду на рабочих местах без присмотра, выносить ее из лаборатории или передавать другим лицам. Закончив работу, платиновую посуду (обязательно — в чистом виде) сдают зав. лабораторией, который проверяет ее чистоту, вид и массу. Может случиться так, что за время работы с посудой произойдет незначительная убыль ее массы. В этом случае составляется акт, в котором указываются условия проведения анализа, который выполнял студент (или сотрудник) и причины потери металла. Акт подписывают студент (или сотрудник), зав. лабораторией и зав. кафедрой.

Правила работы с платиновой посудой

1. Не забывайте, что платина — очень мягкий металл. Поэтому при работе с платиновой посудой требуется особая осторожность, так как даже от незначительного усилия она легко деформируется.

Перемешивать содержимое в платиновой посуде необходимо с осторожностью, пользуясь стеклянной палочкой с хорошо оплавленным концом.

2. Прокаливать платиновую посуду разрешается только в чистой муфельной печи (в отсутствие фарфоровой посуды - тиглей, чашек и др.).

3. Накаленные платиновые тигли нужно брать только тигельными щипцами с платиновыми наконечниками (насадками), а холодные — обычными. Для охлаждения накаленную платиновую посуду ставят на неглазурованные керамические плитки или асбестовый картон.

4. Нельзя прокаливать в платиновых тиглях свинец, олово, медь, цинк, железо, сурьму, кадмий, а также их соединения в смеси с восстановителями. Запрещается также прокаливать соединения фосфора, сурьмы и мышьяка в присутствии любых восстановителей.

5. Не разрешается плавление и прокаливание в платиновых тиглях сульфидов щелочных металлов, а также смесей их сульфатов с углем. Запрещается сплавление проб силикатов с гидроксидами щелочных металлов и с пероксидами натрия.

6. Нельзя выпаривать в платиновых тиглях и чашках смеси азотной, и хлористоводородной кислот (любых концентраций), а также растворы, выделяющие элементарные хлор, бром, иод.

7. Не допускается сплавление в платиновых тиглях проб руд и силикатов с сильными окислителями.

8. Ускоренное разложение силикатных материалов смесью фтористоводородной и серной кислот разрешается выполнять только под контролем преподавателя или зав. лабораторией.

9. Разрешается сплавление в платиновых тиглях проб анализируемого материала с карбонатами калия, натрия, лития и их смесями, а также с борным ангидридом, бифторидами калия, натрия и пиросульфатом калия.

Особое внимание нужно уделить чистке платиновой посуды. Она производится под наблюдением преподавателя. Посуду кипятят в концентрированной хлористоводородной или азотной кислоте, но не в их смеси, которая хорошо растворяет металлическую платину.

Если при этом посуду очистить не удастся, то поступают таким образом: в платиновой посуде сплавляют карбонат или пиросульфат натрия, а после охлаждения этот сплав выщелачивают горячей хлористоводородной кислотой, разбавленной в соотношении 1:1.

2.3. Приборы, используемые в химическом анализе

Баня водяная (рис. П.29) применяется для нагревания растворов до 100 °С. Бани бывают различных конструкций (круглая или четырехугольная) со съемными кольцами для размещения колб, фарфоровых чашек, стаканов, пробирок.

Горелки газовые бывают двух типов: Бунзена и Теклю (рис. П.30). Газ подводится через нижний боковой отвод горелки. Поступление воздуха регулируется специальной гильзой (горелка Бунзена) и нижним кольцом (горелка Теклю). при работе с горелками необходимо строго соблюдать правила техники безопасности.

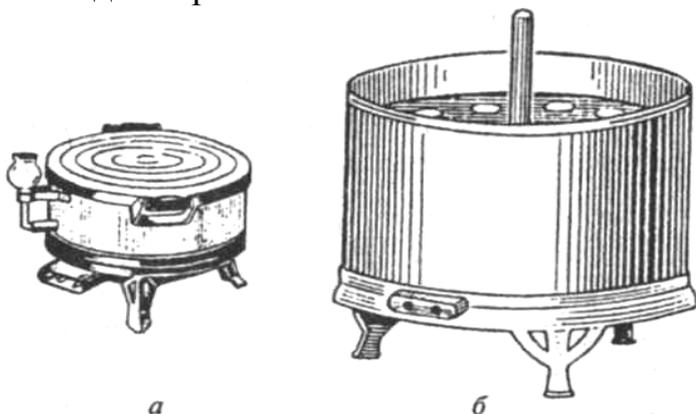


Рис. П.29. Бани водяные:

а – со снимаемыми кольцами, б – с отверстиями для колб

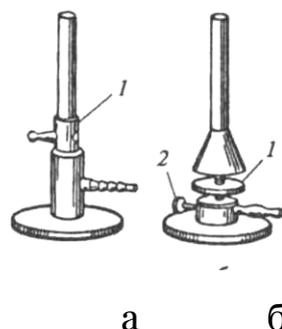


Рис. П.30. Горелки газовые Бунзена (а) и Теклю (б). 1 – регулятор подачи воздуха, 2 – винт, регулирующий подачу воздуха

Зажимы — приспособления для зажима трубок; в химических лабораториях чаще применяют пружинные зажимы Мора и винтовые Гофмана (рис. П.31).

Муфельная (или тигельная) электрическая печь (рис. П.32) используется для прокаливания осадков. Обычно применяют печь, которой можно прокаливать одновременно от 12 до 25 тиглей с осадками. Температура муфельной (или тигельной) печи может достигать 800 - 1200 °С (и выше). Муфельные печи включают в электрическую сеть через реостат, позволяющий регулировать температуру.

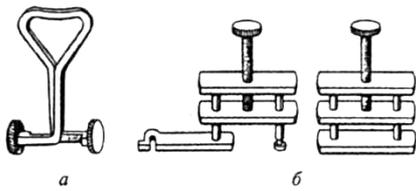


Рис. П.31. Зажимы, а – зажим Мора (пружинный), б – зажим Гофмана (винтовой)

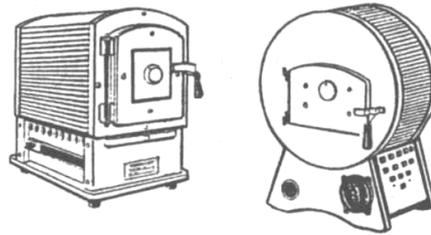


Рис. П.32: Муфельная (или тигельная) электрическая печь

Мешалки магнитные (рис. П.33) служат для перемешивания небольших объемов подвижных жидкостей, помещенных в плоскодонные сосуды (колбы, стаканы).

На дно сосуда опускается небольшой стальной стержень в стеклянной или полиэтиленовой «рубашке», который приводится в движение при помощи вращающегося магнита. Этот магнит размещен в корпусе, выполненном в виде столика для установки сосуда с жидкостью. Некоторые магнитные мешалки оборудованы электрообогревом для перемешиваемой жидкости.

Плиты электрические (рис. П.34) бывают с открытой или закрытой спиралью (последние наиболее удобны и безопасны в работе). Плиты с закрытой спиралью можно использовать в качестве песочных бань.

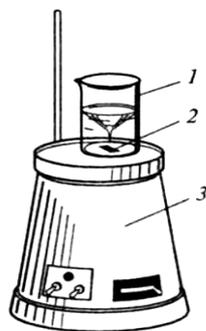


Рис. П.33. Мешалка магнитная, 1 – стакан с жидкостью, 2 – железный стержень в пластмассовой оболочке, 3 – корпус мешалки

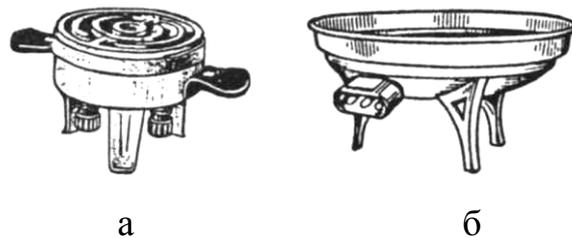


Рис. П.34. Плиты электрические: а – с открытой спиралью, б – с закрытой спиралью (песочная баня)

Приборы для взбалтывания (встряхивания) (рис. П.35) служат для возвратно-поступательных, качательных и других движений сосудов с жидкостями. С помощью этих приборов достигается хорошее перемешивание жидкостей или непрерывный контакт жидкой и твердой фаз. Частота и амплитуда колебаний определяются степенью наполнения сосуда и его формой.

Тренога (рис. П.36) — металлическая подставка для колб, стаканов при нагревании. Предварительно на треногу следует положить металлическую (асбестированную) сетку.

Центрифуга (рис. П.37) служит для отделения осадка от раствора. Она представляет собой металлический барабан, в котором на роторе электродвигателя укреплена пластина с гильзами (гнездами) для пробирок. Отделение осадков происходит под действием центробежной силы, развиваемой при быстром вращении ротора (до 1000 об/мин). Существуют и ручные центрифуги, в которых центробежная сила создается с помощью ручного усилия. Для безопасности работы барабан центрифуги закрывается крышкой, которая удерживается специальными зажимами.

Шкафы сушильные электрические (рис. П.38) незаменимы для высушивания осадков. Шкафы снабжены терморегулятором, который автоматически поддерживает необходимую температуру внутри шкафа. Температура контролируется термометром и ретируется переключателем. Внутри шкафа имеются полки с отверстиями, в которые помещают воронки с осадками

Штатив металлический с набором муфт, лапок, колец (рис. П.39). При помощи муфт, лапок и колец закрепляют различные приборы, холодильники, колбы, делительные воронки и др.

Щипцы тигельные (рис. П.40) применяют для вынимания горячих тиглей из муфельной печи, при снятии раскаленных тиглей с фарфоровых треугольников.

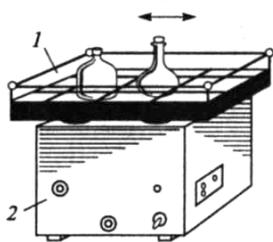


Рис. П.35. Прибор для взбалтывания встряхивания), 1 – колеблющаяся платформа с гнездами для посуды, 2 – корпус прибора



Рис. П.36. Тренога

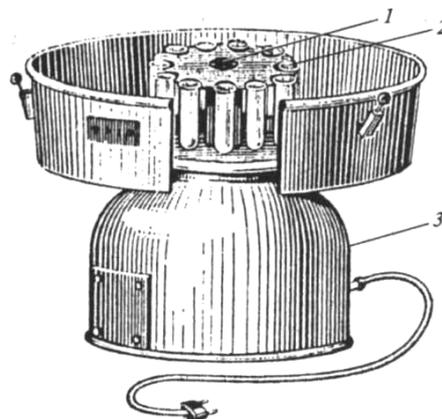


Рис. П.37. Центрифуга, 1 – ротор, 2 – пробирки в гильзах (гнездах), 3 – электродвигатель.

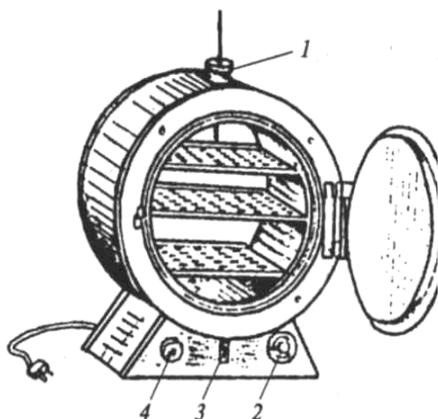


Рис. II.38. Шкаф сушильный (электрический), 1 – гнездо для термометра, 2 – температурный регулятор, 3 – тумблер включения (выключения), 4 – индикаторная лампочка

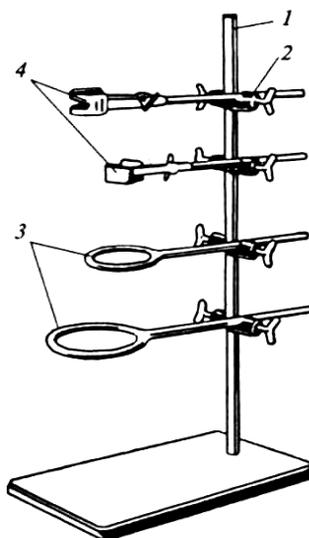


Рис. II.39. Штатив металлический с набором муфт, лапок, колец. 1 – штатив, 2 – муфты, 3 – кольца, 4 – лапки.



Рис. II.40. Щипцы тигельные

III. Техника взвешивания на аналитических весах

3.1. Аналитические весы

Основным и наиболее точным измерительным инструментом лаборатории химических методов анализа являются аналитические весы. Они позволяют взвешивать вещества с точностью до 0,0001 - 0,0002 г (при максимальной нагрузке весов 200 г).

Аналитические весы — сложный, точный и довольно тонкий инструмент. Поэтому они требуют к себе особого внимания. Необходимо строго соблюдать правила работы с весами. Обычно такие правила вывешиваются на видном месте в весовой комнате. Только твердо, усвоив их, студенты и сотрудники допускаются к работе с аналитическими весами.

Взвешивание на аналитических весах — одна из наиболее ответственных операций в количественном анализе. Запись результатов взвешивания производится непосредственно в лабораторном журнале (на левом развороте листа тетради). Неточность и небрежность такой записи или ошибки, допущенные в процессе взвешивания, обязательно приведут к неверным результатам анализа.

Имеется много пособий и книг, в которых подробно описывается устройство различных аналитических весов и правила работы с ними. Мы же рассмотрим наиболее широко используемые в аналитической практике весы модели ВЛР-200 (рис. III. 1), которые предназначены для точного взвешивания веществ при проведении лабораторных анализов.

Принцип действия этих весов основан на уравнивании моментов, создаваемых соответственно измеряемым грузом и встроенными и накладными гирями. По конструкции весы модели ВЛР-200 представляют собой двухчашечные весы с равноплечим коромыслом и механическим гиреналожением на неполную нагрузку. Большой диапазон отсчетной шкалы, наличие делительного устройства позволяют значительно ускорить процесс взвешивания и повысить точность отчета. Результат взвешивания определяется по отсчетной шкале, накладным гирям, счетчикам гиревого механизма и делительного устройства.

3.2. Основные правила при работе с весами модели ВЛР-200

1. Приступая к взвешиванию, постарайтесь удобно сесть перед весами. От этого во многом зависит точность взвешивания. Сидеть нужно строго напротив весов, но, не напрягаясь, иначе вы быстро устанете. Не опирайтесь на весовой столик, старайтесь оберегать весы от случайных толчков и смещений.

2. Следует убедиться в том, что понижающий трансформатор правильно включен в электрическую сеть.

3. Проверьте техническое состояние весов. Это означает, что лимбы приспособления для автоматической накладки гирь находятся в нулевом положении, а чаши весов — чистые и свободные. Граммовый аналитический разновес (рис. III.2) должен находиться в футляре, оклеенном изнутри мягким материалом.

4. Перед взвешиванием проверьте нулевую точку. Для этого плавным поворотом ручки арретира назад осторожно включите подвесную систему. Через 30 - 40 с проверьте положение нулевой точки; если такого совпадения нет, то осторожным вращением ручки регулировки нуля вправо или влево следует попытаться получить такое совпадение (если это не удастся, то обратитесь к преподавателю). После проверки нулевой точки плавным поворотом лимба арретира в обратную сторону следует третирировать весы.

5. Нельзя взвешивать влажные и загрязненные предметы, летучие и агрессивные вещества в недостаточно надежно герметизированных сосудах.

6. Взвешиваемый предмет, образец (в пробирке, бюксе или на часовом стекле, но не на бумаге) помещают на левую чашку весов. Граммовый разновес — на правую чашку. Взвешиваемый предмет (образец) и граммовый разновес помещают в центре чашки.

При этом граммовый разновес подбирают не беспорядочно, а руководствуясь следующей системой. Сначала на глаз грубо оценивают массу взвешиваемого предмета и помещают на правую чашку весов гирьку заведомо большей массы. Слегка приоткрыв арретир, убеждаются, что гирька действительно перевешивает. В этом случае ее заменяют следующей по порядку гирькой меньшей массы. Так поступают до тех пор, пока гирька не окажется легче взвешиваемого предмета. Тогда к ней добавляют следующую меньшую гирьку. Операцию повторяют, не пропуская ни одной гирьки. Когда предмет будет почти уравновешен, арретир открывают полностью и наблюдают за показанием отсчетной линии.

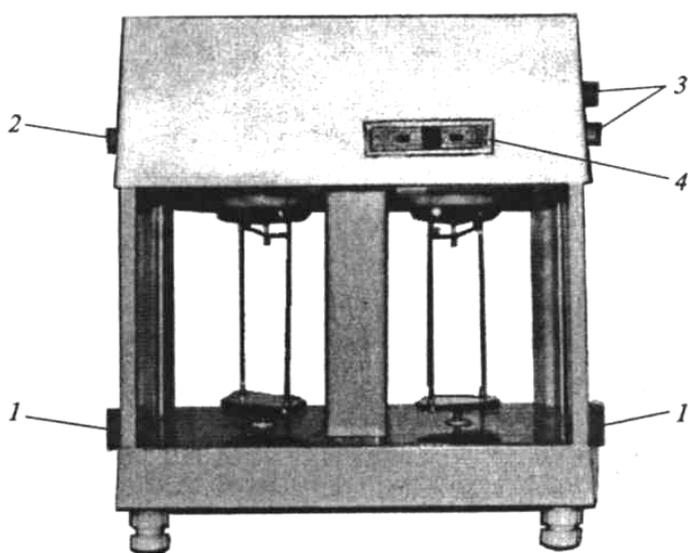


Рис. III.1. Общий вид аналитических весов модели ВЛР – 200, 1 – арретир, 2 – ручка регулировки нуля, 3 – лимб автоматической накладки гирь, 4 – экран весового отсчета.

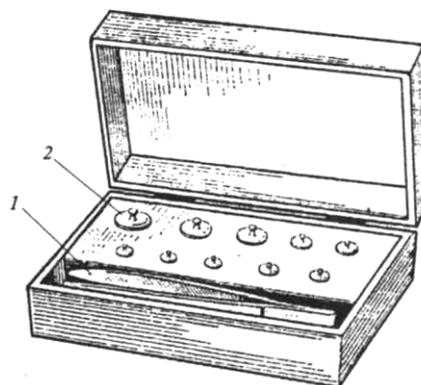


Рис. III.2. Аналитический разновес, 1 – пинцет, 2 – гири.

7. Помните: размещение взвешиваемых предметов и граммовых разновесов на чашках разрешается при арретированных весах (закрытом арретире). Несоблюдение этого правила может привести к поломке весов.

8. Вращайте лимб арретира плавно и осторожно, без резких движений. Закрывайте арретир в тот момент, когда отчетная линия находится рядом с нулем шкалы.

9. Прикосновение пальцами к гирям не допускается. Их берут только при помощи пинцета, который находится в футляре для аналитического разновеса. Нельзя трогать руками также и другие части механизма весов (кроме лимба арретира, ручки регулировки нуля и лимба механизма автоматической накладки гирь).

10. Во время взвешивания дверцы шкафа весов должны быть закрыты.

11. Взвешивание следует проводить всегда на одних и тех же весах, используя одни и те же разновесы.

12. Закончив взвешивание, арретируйте весы, уберите с чашек весов взвешиваемый предмет и разновесы, при этом каждую гирьку следует класть в соответствующее гнездо аналитического разновеса. Лимб приспособления для автоматической накладки гирь поставьте в нулевое положение.

13. При обнаружении неисправностей в весах необходимо сообщить об этом преподавателю или лаборанту.

IV. Основные типы аналитических реакций

Лабораторная работа №1 Типы аналитических реакций.

Маскирование и разделение

Цель работы: ознакомление с различными типами аналитических реакций, выработка навыков их экспериментального проведения, овладение приемами маскирования и разделения мешающих ионов, накопление необходимого для дальнейшей работы минимума фактических сведений.

Таблица I

Основные типы аналитических реакций

Катион	Уравнение реакции	Аналитический сигнал	условия
Al^{3+}	$Al^{3+} + 3OH \leftrightarrow Al(OH)_3$	Коллоидный осадок белого цвета	$5 \leq pH < 10$

Полученные в ходе экспериментов результаты вносят в лабораторный журнал, где указывают тип наблюдаемого аналитического сигнала и условия проведения реакций. Уравнения реакций в ионном виде со стехиометрическими коэффициентами и ответы на вопросы Вы внесете дома, поработав с учебниками. Рекомендуемая форма записи приведена в табл. 1.

4.1. Осаждение

Реакции осаждения наиболее часто используются в аналитической химии для идентификации и определения катионов и анионов.

Осаждение проводят следующим образом: к нескольким каплям исследуемого раствора, обычно в центрифужной пробирке, после создания надлежащих условий прибавляют пипеткой (не касаться стенок пробирки) по каплям при перемешивании указанное количество реагента. Содержимое пробирки тщательно перемешивают стеклянной палочкой и, если нужно, нагревают на водяной бане.

При использовании реакций осаждения для обнаружения ионов нет необходимости в том, чтобы осаждение было количественным. Часто достаточно одной капли реагента, чтобы можно было судить о присутствии или отсутствии того или иного иона.

Одним из универсальных осадителей являются гидроксид-ионы. Задача осаждения гидроксидов металлов сводится к созданию и поддержанию определенного значения рН среды.

Для осаждения гидроксидов металлов обычно используют гидроксиды натрия (калия), аммиак. Нередко образование гидроксидов металлов наблюдается и при действии солей слабых кислот, таких как карбонат натрия (калия), карбонат аммония, сульфид аммония. Вследствие гидролиза их растворы имеют щелочную реакцию. Поэтому в тех случаях, когда растворимость гидроксида меньше, чем растворимость карбоната или сульфида, то при действии данных реагентов выпадает гидроксид.

1. Осаждение гидроксида алюминия

Гидроксид алюминия является амфотерным соединением. Полное осаждение $Al_2O_3 \cdot xH_2O$ достигается при рН~ 5 и при рН> 10 он растворяется с образованием гидроксокомплексов. Добавлением хлорида аммония к щелочному раствору можно понизить рН раствора и добиться выпадения гидроксида алюминия. Данную реакцию часто используют для обнаружения алюминия в систематическом ходе анализа.

Выполнение эксперимента. КЗ каплям раствора соли алюминия по каплям добавляют 2,0 М раствор гидроксида натрия до образования осадка гидроксида алюминия. Затем вводят избыток 2,0 М раствора

гидроксида натрия до растворения осадка. К полученному раствору добавляют немного твердого хлорида аммония и нагревают на водяной бане. Что наблюдаете? Какова роль нагревания в данной реакции?

2. Осаждение гидроксида кобальта

Гидроксид натрия (калия) и аммиак без избытка с ионами кобальта образуют, синий осадок основной соли. При дальнейшем прибавлении щелочи и нагревании осадок превращается в розовый гидроксид кобальта (II), который на воздухе постепенно окисляется до коричневого гидроксида кобальта (III). Предел обнаружения кобальта равен $2,5 \cdot 10^{-6}$ г/мл.

Выполнение эксперимента. К 3 каплям раствора нитрата кобальта добавляют по каплям 2,0 М раствор гидроксида натрия до образования осадка основной соли $CoOHNO_3$. Затем вводят избыток 2,0 М раствора гидроксида натрия и нагревают смесь на водяной бане. Оставляют полученный осадок на водяной бане на несколько минут. Что происходит с осадком?

3. Осаждение «турнбулевой сини»

Специфичным реагентом на ионы железа (II) является гексацианоферрат (III) калия $K_3[Fe(CN)_6]$. При действии реагента на соли железа (II) образуется синий осадок состава $KFe[Fe(CN)_6]$, называемый «турнбулевой синью». Осадок не растворим в кислотах, но разлагается щелочами с выделением гидроксидов железа (II, III). Предел обнаружения железа равен $2 \cdot 10^{-8}$ г/мл.

Выполнение эксперимента. На предметное стекло помещают 1-2 кристаллика сульфата железа (II), добавляют 1 каплю воды, 1 каплю 2 М раствора соляной кислоты и 1 каплю раствора гексацианоферрата (III) калия.

4.2. Комплексообразование

Ионы металлов образуют с неорганическими и органическими реагентами большое количество комплексных соединений, свойства которых широко используются в аналитической химии для идентификации, определения и маскирования.

Лиганды представляют собой анионы или полярные молекулы. Лиганды, связанные с центральным атомом одной парой электронов, называют монодентатными. Если лиганд содержит несколько донорных атомов, способных посредством своих неподеленных пар

взаимодействовать с центральным атомом с образованием донорно-акцепторных связей, то такие лиганды называют полидентатными.

К неорганическим лигандам относятся молекулы воды и аммиака, а также гидроксид-, галогенид-, цианид-ионы и т. д. Одним из наиболее распространенных лигандов является аммиак. Образование аммиачных комплексов наблюдается во всех случаях, когда происходит растворение первоначально образовавшегося осадка гидроксида или основной соли в избытке раствора аммиака. Наиболее устойчивые комплексы образуются с катионами Cu^{2+} , Co^{2+} , Zn^{2+} , Ni^{2+} , Cd^{2+} , Ag^+ . В случае катионов, обладающих частично заполненной d-оболочкой, аммиакаты довольно интенсивно окрашены.

Комплексы с органическими лигандами, как правило, интенсивно окрашены, нерастворимы в воде и легко растворимы в органических растворителях. Обычно лиганды содержат такие донорные атомы, как кислород, азот, сера, фосфор и мышьяк, входящие в состав функциональных групп органических реагентов. В комплексах с полидентатными лигандами могут образовываться хелатные циклы. Такие комплексы называют хелатами (от греч. *chele* - клешня краба). Хелаты, в которых отсутствует внешняя координационная сфера, называют внутрикомплексными соединениями. В этом случае замыкание цикла происходит в результате вытеснения ионом металла одного или нескольких протонов из кислотных групп лиганда.

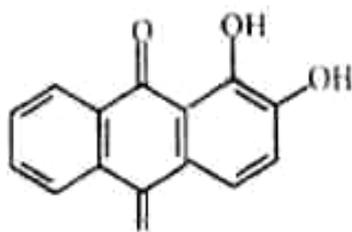
4.Получение аммиачных комплексов кобальта

Выполнение эксперимента. К 3 каплям соли кобальта добавляют по каплям 2,0 М раствор аммиака до образования синего осадка основной соли. Затем вводят избыток 2,0 М раствора аммиака и немного твердого хлорида аммония. При этом осадок должен раствориться с образованием комплексного соединения $[Co(NH_3)_6]^{2+}$, окрашенного в грязно-желтый цвет. Как меняется цвет раствора при стоянии и почему?

5.Получение алюминий-ализаринового лака

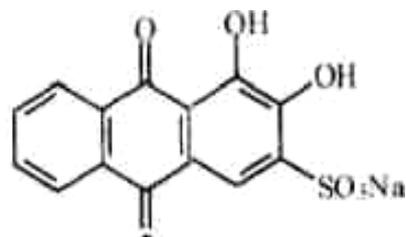
Селективным реагентом на ионы алюминия и циркония является ализарин (1,2-диоксиантрахинон). Часто в качестве реагента выбирают

ализарин сульфонат натрия (ализарин S), так как он хорошо растворяется



в воде.

о



о

Ализарин с ионами алюминия в щелочной среде образует коллоидный осадок ярко-красного цвета (лак). Цирконий (IV) с ализарином образует лак фиолетового цвета. Однако циркон-ализариновый лак образуется и в кислой среде, поэтому при помощи ализарина цирконий (IV) можно открыть и в присутствии алюминия.

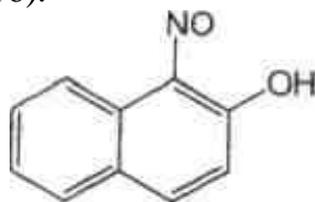
Определению алюминия мешают железо, хром, марганец, так как в тех же условиях образуют окрашенные ализариновые лаки. Для устранения мешающего влияния этих ионов реакцию с ализарином проводят капельным методом на бумаге, осаждая ионы железа (III), хрома (III), марганца (II) гексацианоферратом (II) калия. Предел обнаружения алюминия при выполнении реакции капельным методом равен $3 \cdot 10^{-6}$ г/мл.

В отсутствие мешающих ионов реакцию обнаружения алюминия проводят в пробирке. При проведении эксперимента обращают особое внимание на окраску ализарина в кислой и щелочной среде.

Выполнение эксперимента. К 2 каплям раствора соли алюминия прибавляют 2,0 М раствор едкого натра до $\text{pH} > 10$ (по универсальной индикаторной бумаге) и 2 капли 0,2 %-ного раствора ализарина S. Раствор при этом окрашивается в фиолетовый цвет (окраска ализарина в щелочной среде). Затем к раствору добавляют по каплям при перемешивании 2,0 М раствор уксусной кислоты до исчезновения фиолетового окрашивания. В слабокислой среде окраска реагента меняется из фиолетовой в желтую и не мешает наблюдать красный хлопьевидный осадок алюминий-ализаринового лака.

6. Осаждение α -нитрозо- β -нафтолата кобальта

Селективным реагентом на ионы кобальта является α -нитрозо- β -нафтол (реактив Ильинского).



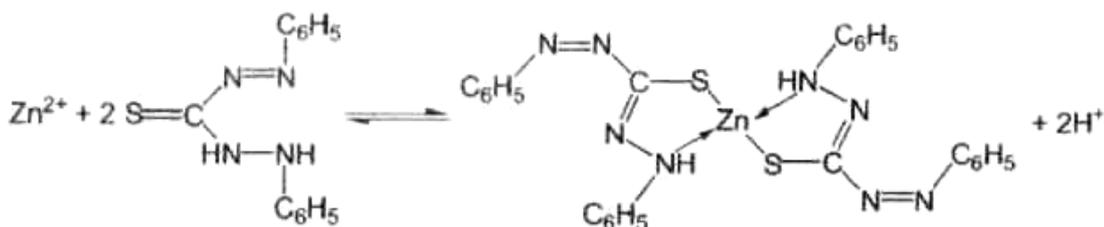
При взаимодействии кобальта (II) с α -нитрозо- β -нафтолом образуется объемистый красно-бурый осадок внутрикомплексной соли, причем в комплексе Co^{2+} окисляется до Co^{3+} . В минеральных кислотах α -нитрозо- β -нафтолат кобальта не растворяется. Предел обнаружения кобальта составляет $1 \cdot 10^{-5}$ г/мл.

Ионы Fe^{2+} , Fe^{3+} , Cu^{2+} , Hg^{2+} , Hg_2^{2+} образуют с α -нитрозо- β -нафтолом окрашенные осадки, растворимые в минеральных кислотах. В присутствии небольших количеств перечисленных ионов кобальт следует открывать в кислой среде.

Выполнение эксперимента. Две капли раствора соли кобальта разбавляют несколькими каплями воды и нагревают до кипения на песочной бане. После этого прибавляют 3 капли насыщенного раствора α -нитрозо- β -нафтола в 50 %-ной уксусной кислоте и снова нагревают до кипения.

7. Получение дитизоната цинка

Часто используемым реагентом на ионы цинка является дитизон. При их взаимодействии образуются внутрикомплексные соединения двух типов: первичные и вторичные дитизонаты. В первичных дитизонатах цинк вытесняет только один протон из молекулы дитизона, поэтому в них на один атом цинка приходится два дитизонат-иона:



Вторичные дитизонаты получают только в условиях недостатка дитизона или в сильнощелочной среде, в них цинк вытесняет из молекулы дитизона оба протона. Первичные дитизонаты имеют гораздо большее аналитическое значение, так как они намного устойчивее вторичных и более растворимы.

Дитизонат цинка хорошо растворяется в органических растворителях (CCl_4 , $CHCl_3$). В отличие от дитизонатов других металлов дитизонат цинка в щелочной среде окрашивает в красный цвет не только органическую, но и водную фазу. Предел обнаружения цинка равен $1 \cdot 10^{-6}$ г/мл.

Мешают определению ионы Ag , Hg^{2+} , Pb^{2+} , Cu^{2+} , Bi^{3+} , Cd^{2+} , Co^{2+} , Ni^{2+} . Для устранения мешающего влияния их маскируют тиосульфатом, цианидом или осаждают в виде сульфидов. В присутствии катионов III

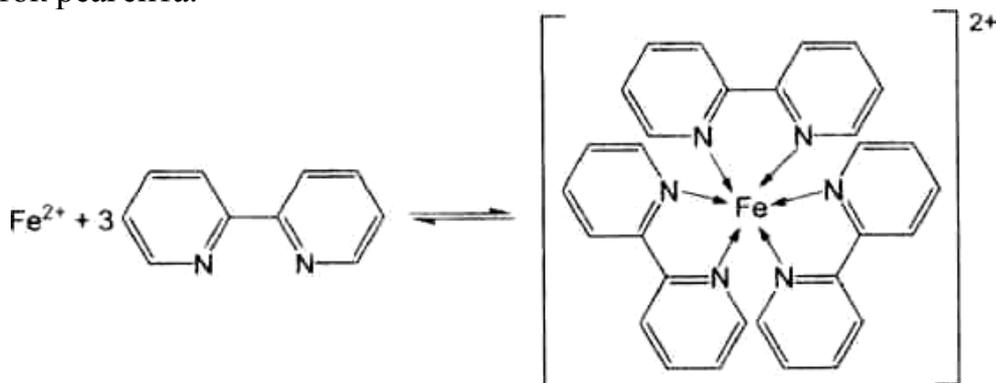
аналитической группы определение цинка проводят капельным методом на бумаге.

Выполнение эксперимента. К 2 каплям раствора соли цинка прибавляют воду до объема ~ 1 мл и 3-4 капли раствора дитизона в хлороформе, содержаемое пробирки встряхивают.

8. Получение комплекса Fe^{2+} с α,α' -дипиридиллом

Железо (II) с α,α' -дипиридиллом образует прочный растворимый комплекс ярко-красного цвета. Эту реакцию используют для открытия железа (II) в присутствии железа (III), так как последнее с α,α' -дипиридиллом не реагирует. Реакцию проводят в кислой среде для предотвращения выпадения гидроксида железа (III). Предел обнаружения железа (II) равен $6 \cdot 10^{-8}$ г/мл.

Определению железа (II) с α,α' -дипиридиллом мешают многие катионы, например кадмий, ртуть(II), никель, цинк образуют растворимые комплексы с реагентом, а серебро и висмут (III) им осаждаются. Для устранения мешающего влияния перечисленных ионов вводят большой избыток реагента.



Выполнение эксперимента. Кристаллик сульфата железа (II) растворяют в 2 каплях воды, прибавляют 2 капли 0,1 М раствора соляной кислоты и 2 капли солянокислого раствора α,α' -дипиридил.

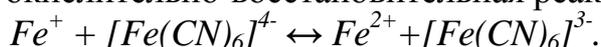
4.3. Реакции окисления-восстановления

Окислительно-восстановительные реакции широко используются в аналитической химии для идентификации, определения и маскирования. Часто их применяют для перевода в раствор трудно растворимых соединений, образующихся в ходе анализа. Способность окислительно-восстановительной реакции протекать в том или ином направлении характеризуются константой равновесия. Для протекания реакции необходима определенная положительная разность потенциалов реагирующих окислительно-восстановительных пар, причем пара с

большим значением потенциала является окислителем по отношению к паре с меньшим значением потенциала. Однако, зная величины стандартных или формальных потенциалов двух окислительно-восстановительных пар, можно лишь предвидеть возможность протекания между ними реакции, так как большое значение имеет скорость реакции. Разность потенциалов окислительно-восстановительных пар может быть большой по величине, а скорость реакции - настолько малой, что реакция не будет иметь практического значения. На скорость окислительно-восстановительной реакции оказывают влияние температура, концентрация ионов водорода, концентрация реагирующих веществ, введение катализаторов.

9. Осаждение «берлинской лазури»

Железо (III) является слабым окислителем. Гексацианоферрат (II) калия с железом (III) образует темно-синий осадок «берлинской лазури» состава $KFe[Fe(CN)_6]$, аналогичного состава «турнбулевой сини». Стандартные потенциалы окислительно-восстановительных пар Fe^{3+}/Fe^{2+} и $[Fe(CN)_6]^{3-}/[Fe(CN)_6]^{4-}$ равны 0,77 В и 0,36 В, соответственно. Поэтому сначала проходит окислительно-восстановительная реакция



Далее продукты реакции реагируют между собой с образованием «берлинской лазури». Осадок растворяется в сильных кислотах и при добавлении избытка реагента. Предел обнаружения железа (III) составляет $2 \cdot 10^{-7}$ г/мл.

Реакции мешают большие количества ионов металлов, которые дают окрашенные осадки с $K_4[Fe(CN)_6]$. Мешают фториды и оксалаты, образующие устойчивые комплексы с ионами железа (III).

Выполнение эксперимента. К 2 каплям раствора железа (III) добавляют 2 капли гексацианоферрата (II) калия.

10. Получение марганцевой кислоты

Такие окислители, как висмутат натрия, оксид свинца (IV), персульфат аммония в азотнокислой среде при нагревании быстро окисляют ионы марганца (II) до марганцевой кислоты, имеющей характерную красно-фиолетовую окраску. Эта реакция используется для открытия марганца дробным методом. Висмутат натрия окисляет ионы марганца (II), в отличие от других окислителей, без нагревания. Предел обнаружения марганца равен $2 \cdot 10^{-6}$ г/мл.

Обнаружению марганца мешают восстановители, в том числе хлорид-ионы и большие количества марганца (II).

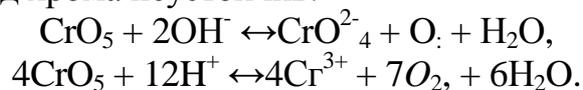
Выполнение эксперимента. К 1 капле раствора нитрата марганца прибавляют 3 капли 6 М раствора азотной кислоты, 5 капель воды, немного твердого висмутата натрия. Перемешивают и дают раствору отстояться.

Почему этой реакции мешают восстановители и большое количество марганца (II)? Напишите уравнения соответствующих окислительно-восстановительных реакций.

11. Получение пероксида хрома

Пероксид водорода в щелочной среде окисляет хром (III) до хромат-ионов. При действии на растворы хроматов пероксида водорода в зависимости от условий опыта (концентрации пероксида водорода, *pH* и температуры раствора) образуются разнообразные пероксо-хроматы или пероксид хрома CrO_3 . Образованием пероксида хрома объясняется синее окрашивание, возникающее при действии пероксида водорода на подкисленные растворы хроматов. При действии H_2O_2 на нейтральные растворы хроматов образуются пероксокомп-лексы состава CrO_5OH^- , имеющие фиолетовую окраску.

Пероксид хрома существует в форме продуктов присоединения $\text{CrO}(\text{O})_2\text{S}$, где S - вода или кислородсодержащий растворитель. В водных растворах пероксид хрома неустойчив:



В органических растворителях (диэтиловый эфир, амиловый спирт и др.) пероксид хрома сохраняется длительное время.

Предел обнаружения хрома составляет $1 \cdot 10^{-5}$ г/мл. Реакция достаточно селективна, только ванадий мешает обнаружению хрома при соотношении $V:Cr > 5:1$.

Выполнение реакции. К 3 каплям раствора соли хрома (III) добавляют по каплям 2,0 М раствор едкого натра до образования осадка гидроксида хрома и далее до его растворения. Затем вводят 1 каплю 30 %-ного пероксида водорода и нагревают на водяной до образования желтого раствора хромата.

К 5 каплям раствора хромата после охлаждения до комнатной температуры (под струей холодной воды) добавляют каплю 30 %-ного раствора пероксида водорода, 10 капель амилового спирта и по каплям при встряхивании серную кислоту (1:4).

В присутствии хрома слой органической фазы окрасится в голубой цвет. Иногда при добавлении серной кислоты появляется лишь синеватая окраска раствора, быстро исчезающая во времени.

Нарисуйте структуру пероксида хрома, определите степень окисления атомов, входящих в его состав. Напишите уравнения всех окислительно-восстановительных реакций.

4.4. Маскирование и разделение

Для устранения мешающего влияния компонентов в ходе анализа используют методы маскирования и разделения. В следующей серии экспериментов студентам предлагается открыть тот или иной катион в смеси. Большая роль при выработке правильного ответа в таких случаях принадлежит «холостому» опыту и «методу свидетелей». «Холостым» называется эксперимент, проводимый на смеси, в которой отсутствует определяемый ион. Опыты на растворах чистых солей открываемых ионов называются «методом свидетелей».

12. Обнаружение кобальта (II) в присутствии железа (III)

Роданид аммония (калия) при $pH = 4 - 5$ с кобальтом (II) образует окрашенные в синий цвет малоустойчивые комплексы различного состава $[Co(NCS)_n]^{2-n}$, где $n = 1 - 4$. Для понижения степени диссоциации комплексных соединений необходимо вводить большой избыток роданида. Кислородсодержащие растворители S (эфир, ацетон, амиловый спирт) экстрагируют темно-синие комплексы кобальта в виде $(NH_4)_2Co(NCS)_4 \cdot xS$, где x - число молекул экстрагента. Предел обнаружения кобальта равен $3 \cdot 10^6$ г/мл.

Обнаружению кобальта мешает железо (III), которое с роданид-ионами образует окрашенные в кроваво-красный цвет комплексы состава $[Fe(NCS)_n]^{3-n}$, где $n = 1 - 6$. $Fe(NCS)_3$ экстрагируется теми же органическими растворителями, что и комплексы кобальта. Мешающее действие железа (III) устраняют маскированием, связывая ионы железа фторид-ионом в бесцветные устойчивые комплексы $[FeF_6]^{3-}$. Для маскирования железа (III) можно использовать и другие лиганды, например тартрат- или цитрат-ионы.

Выполнение эксперимента. Помещают в пробирку по 1 капле растворов солей кобальта (II) и железа (III), 3 капли воды. К полученному раствору добавляют твердый роданид аммония, твердый фторид аммония до исчезновения красной краски, 10-15 капель амилового спирта и встряхивают.

Как окрашены водная и органическая фазы?

Проводят «холостой» опыт, т. е. выполняют тот же самый эксперимент на растворе соли железа(III).

13. Обнаружение никеля (II) в присутствии железа (III), кобальта (II), меди (II)

Другим способом устранения мешающего влияния ионов является разделение. В определенных условиях диметилглиоксим (реактив Чугаева, H_2D) специфичен для никеля (II) и палладия (II).

Диметилглиоксим с никелем (II) в интервале $\text{pH} = 5 - 10$ образует малорастворимое в воде комплексное соединение характерного ало-красного цвета состава $\text{Ni}(\text{HD})_2$. Предел обнаружения никеля равен $3,3 \cdot 10^{-6}$ г/мл.

Медь (II), железо (II) и кобальт (II) мешают определению никеля, так как образуют с диметилглиоксимом окрашенные комплексные соединения. Определение никеля чаще всего проводят в слабоаммиачной среде, поэтому реакции также мешают катионы, осаждаемые аммиаком в виде окрашенных гидроксидов (например, Fe^{3+}). Мешающее влияние перечисленных выше ионов устраняют операцией разделения, проводя открытие никеля капельным методом.

Выполнение эксперимента. Смешивают в пробирке по 1 капле растворов солей железа (III), кобальта (II), меди (II), никеля (II). На фильтровальную бумагу помещают каплю 2,0 М раствора гидрофосфата натрия. После ее полного впитывания в центр получившегося влажного пятна наносят каплю, смеси катионов и каплю гидрофосфата натрия.

Гидрофосфат натрия образует с катионами малорастворимые фосфаты. Наименее растворимые фосфаты остаются в центре пятна, а наиболее растворимый фосфат никеля располагается на периферии. Таким образом происходит отделение никеля (II) от мешающих ионов. Пятно фосфатов по периферии обводят раствором диметил-глиоксима и обрабатывают парами аммиака. При этом фосфат никеля превращается в менее растворимый диметилглиоксимат.

Проведите «холостой» опыт на смеси, составленной из растворов солей железа (III), кобальта (III), меди (II).

4.5. Дробное осаждение

Реагент, способный давать аналитические сигналы не с одним, а с рядом присутствующих в растворе ионов, называется групповым. Если при этом аналитические сигналы - выпадение осадков, то рассматривают возможность разделения ионов с помощью осаждения данным реагентом. Групповые реагенты используются в систематическом анализе, с их помощью производится выделение аналитических групп.

Пусть групповой реагент A с ионами M и M^+ , присутствующими в растворе в аналитических концентрациях c_M^0 , $c_{M^+}^0$, образует осадки состава M_nA_m , и $M_p^+A_q$ (для простоты заряды ионов опущены). Нас интересует, какой ион будет осаждаться первым и насколько полным

будет его выделение в осадок к моменту начала выпадения второго осадка. В ходе дробного осаждения групповой реагент вводят по каплям, постепенно увеличивая его концентрацию. Выпадение осадков происходит, если выполняются условия (влиянием ионной силы раствора пренебрегаем):

$$(M)^n(A)^m > K_S(M_nA_m) \quad (M^+)^p(A)^q > K_S(M^+A_q)$$

где $[M]$, $[M^+]$, $[A]$ - равновесные концентрации осаждаемых ионов и осадителя в условиях эксперимента; n , m , p , q - стехиометрические коэффициенты; K_S - произведение растворимости.

Равновесная концентрация осаждаемых ионов для конкретных условий эксперимента (рН раствора, концентрации посторонних лигандов) рассчитывается по уравнению материального баланса.

В отсутствие конкурирующих равновесий: $[M_0] = c_M^0$, $[M_0^+] = c_{M^+}^0$. Концентрация осадителя для начала выпадения первого и второго осадков должна быть больше, чем:

$$[A]_1 = \sqrt[n]{\frac{K_S(M_nA_m)}{[M_0]^n}} \quad [A]_2 = \sqrt[p]{\frac{K_S(M^+A_q)}{[M_0^+]^p}}$$

Первым осаждается тот ион, для осаждения которого необходима меньшая равновесная концентрация осадителя.

Пусть $[A]_1 < [A]_2$. Тогда осаждение второго осадка начнется, когда концентрация осадителя в растворе достигнет величины $[A]_2$. К этому моменту концентрация в растворе иона, который осаждается первым, равна:

$$[M] = \sqrt[n]{\frac{K_S(M_nA_m)}{[A]_2^n}}$$

Полноту выделения R_M иона M в осадок к моменту начала осаждения M' можно рассчитать как через равновесные, так и через аналитические концентрации:

$$R_M = \frac{[M_0] - [M]}{[M_0]} 100\% = \frac{c_M^0 - c_M}{c_M^0} 100\%$$

Во втором случае аналитическую концентрацию c_M вычисляют по уравнению материального баланса из равновесной концентрации.

Если реакции осаждения применяются для разделения ионов, то они должны протекать количественно. Под критерием количественного разделения понимают следующее: для осаждаемых компонентов $R \geq 99,9\%$, а для остающихся в растворе $R \leq 0,1\%$. В некоторых случаях могут использоваться более мягкие требования: $R \geq 99\%$ и $R \leq 1\%$, соответственно.

Таким образом, в основе дробного осаждения элементов лежит различие в концентрации осадителя, необходимой для начала выпадения осадков. Несмотря на ряд недостатков (длительность операций осаждения и отделения осадка от раствора, возможность соосаждения ионов, концентрационные ограничения), метод осаждения не потерял своего значения и является одним из наиболее надежных и простых в исполнении.

Техника проведения реакций осаждения при разделении

После добавления осадителя содержимое пробирки перемешивают стеклянной палочкой и, если необходимо, нагревают на водяной бане. Для проверки полноты осаждения к прозрачному раствору, оставшемуся после отделения осадка, прибавляют каплю реагента. Если раствор остается прозрачным, значит, осаждение полное. В противном случае операцию осаждения повторяют.

Отделение раствора от осадка. Осадок от раствора чаще всего отделяют центрифугированием. Осадок при центрифугировании собирается на дне пробирки. Прозрачный раствор сливают с осадка или отбирают пипеткой.

При использовании центрифуги необходимо соблюдать следующие правила.

1. Для центрифугирования используют только целые пробирки, одинаковые по размеру и форме с хорошо развальцованным верхом, чтобы пробирка не проваливалась внутрь полиэтиленовой вставки центрифуги. В противном случае пробирку не удастся извлечь из вставки, не повредив ее.

2. Во избежание попадания жидкости в гильзу центрифуги уровень жидкости должен быть на 6-8 мм ниже края пробирки.

3. Для сохранения баланса пробирка, содержащая пробу, должна быть уравновешена другой пробиркой, содержащей приблизительно равный объем воды.

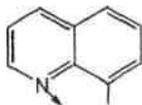
4. Центрифугирование проводят в течение 1 мин при скорости вращения 2000 об/мин (напряжение на трансформаторе не больше указанного). После выключения центрифуги ждут полной остановки ее ротора. Предохранительную крышку можно поднимать только после полной остановки центрифуги.

Промывание осадка. Осадок после отделения от раствора пропитан им и содержит небольшое количество ионов, остающихся в растворе. Для достижения полноты разделения осадок необходимо промыть 2-3 раза. Для промывания осадка часто используют дистиллированную воду, иногда - раствор осадителя. Если осадок способен переходить в коллоидное состояние, его промывают раствором электролита. Часто

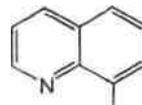
рекомендуется промывать осадки горячей жидкостью. К осадку добавляют 10-15 капель промывной жидкости и суспензию перемешивают стеклянной палочкой. Затем пробирку помещают в водяную баню и нагревают в течение 1 мин. После смесь центрифугируют, промывную жидкость отбрасывают.

Общие принципы работы с 8-оксихинолином

Известным групповым органическим реагентом является 8-оксихинолин (*HOx*). Он представляет собой кристаллическое вещество, плохо растворимое в холодной воде и хорошо растворимое в органических растворителях. 8-Оксихинолин образует малорастворимые координационные соединения состава $M(Ox)_n$ более чем с двумя десятками катионов. За исключением комплексов алюминия, висмута, галлия, индия, свинца и таллия, все остальные оксихиноляты содержат кристаллизационную воду. Большинство комплексов имеет стехиометрический состав, и после высушивания при соответствующей температуре их можно непосредственно взвешивать.



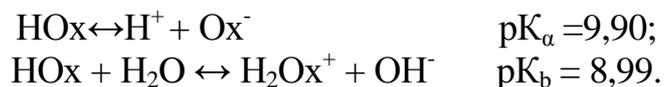
HO



$mM - O$

Оксихиноляты легко растворяются в неполярных растворителях, не смешивающихся с водой, например, в хлороформе. Как правило, состав экстрагируемых комплексов - $M(Ox)_n$, но некоторые катионы образуют экстрагирующиеся комплексы состава $M(Ox)_n \cdot mHOx$.

8-Оксихинолин растворяется в кислотах и щелочах, так как является амфолитом, т. е. обладает свойствами слабой кислоты и слабого основания (присоединение протона к азоту):



Таким образом, относительное количество оксихинолят-ионов *Ox* меняется в зависимости от величины pH раствора. Чем менее растворим оксихинолят металла, тем меньшая концентрация *Ox* необходима для достижения его произведения растворимости, следовательно, осаждение можно проводить в более кислой среде. При расчете оптимального

интервала рН осаждения металлов в виде оксихинолятов (табл. 2) необходимо учитывать кислотно-основные равновесия с участием 8-оксихинолина и конкурирующие реакции катионов, в том числе с гидроксид-ионами.

Анализ данных табл. 2 показывает, что, регулируя рН среды, можно провести дробное осаждение катионов в виде оксихинолятов. В целях повышения избирательности осаждение катионов 8-оксихинолином проводят при строго определенных значениях рН, в присутствии различных маскирующих веществ (цианиды, тартраты, цитраты, ЭДТА).

Таблица 2

Оптимальная область рН осаждения ряда оксихинолятов $M(Ox)_n$

Центральный рН	Область	Центральный рН	Область
In (III)	2,5-3,0	Zn (II)	4,7-13,5
Си (II)	2,7-14,6	Cd (II)	5,7-14,6
Fe (III)	2,8-11,2	Mn (II)	5,9-9,5
Al (III)	4,2-9,8	Mg (II)	9,6-12,7

Правила работы с 8-оксихинолином сводятся к следующему:

1. Для количественного осаждения оксихинолятов необходим избыток 8-оксихинолина. Появление желтой окраски в уксуснокислых средах и оранжевой в щелочных указывает на избыток реагента. Из-за малой растворимости в воде избыток 8-оксихинолина не должен быть большим, поэтому во время осаждения надо внимательно следить за изменением окраски раствора.

2. Кристаллизация оксихинолята облегчается нагреванием смеси до 60-70°C и выдерживанием при этой температуре в течение нескольких мин.

3. Отделение осадка от раствора проводят при 60 - 70°C. При охлаждении фильтрата может выпасть реагент, но при нагревании он снова растворяется. Если осадок в фильтрате не растворяется при нагревании, значит, это оксихинолят осаждаемого металла.

4. Осадок промывают горячей водой до исчезновения окраски реагента в промывных водах.

5. Оксихиноляты многих металлов количественно растворяются в 10 %-ном растворе соляной кислоты.

14. Разделение меди (II) и марганца (II) осаждением в виде оксихинолятов

Цель эксперимента - разделение меди (II) и марганца (II) с помощью оксихинолина. Оксихинолят меди осаждают при $\text{pH} = 3$, а оксихинолят марганца - при $\text{pH} = 7-8$. Оксихинолят меди окрашен в зеленовато-желтый цвет, марганца - в желтый цвет.

Выполнение эксперимента. В центрифужную пробирку помещают по 1 капле растворов нитрата меди и марганца, добавляют цитратный буфер $\text{pH} = 3,0$ до объема ~ 1 мл. К полученному раствору добавляют 5 капель 5 %-ного раствора 8-оксихинолина в этаноле и нагревают смесь до $60 - 70^\circ\text{C}$ на водяной бане. Осадок оксихинолята меди отделяют от раствора центрифугированием. Пробирку с раствором, оставшимся после отделения осадка, маркируют и оставляют. Для дальнейшей работы (см. продолжение эксперимента). (Каждок промывают водой до бесцветных промывных вод.

Доказывают, что осадок содержит только ионы меди. Для этого его растворяют в 2,0 М растворе соляной кислоты и проводят поверочные реакции на медь (II) и марганец (II). Для того чтобы сделать правильные выводы, дополнительно проделывают поверочные реакции на чистых растворах солей меди и марганца.

Поверочная реакция на медь (II). Гексацианоферрат (II) калия при $\text{pH} < 1$ осаждают медь (II) в виде осадка $\text{Cu}_2[\text{Fe}(\text{CN})_6]$, имеющего красно-бурый цвет. Марганец (II) не мешает определению, так как образует с гексацианоферратом (II) калия белый осадок гексациано-ферратов (II) переменного состава.

Выполнение реакции. К 4 каплям анализируемого раствора добавляют 1 каплю раствора $\text{K}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6]$. Появление красно-бурого осадка или коричневого окрашивания свидетельствует о присутствии меди (II).

Поверочная реакция на марганец (II). Гексацианоферрат (III) калия при $\text{pH} < 7$ осаждают ионы марганца (II) в виде бурого осадка гексацианоферратов (III) переменного состава. Медь (II) с гексацианоферратом (III) калия образует осадок желто-зеленого цвета.

Выполнение реакции. К 4 каплям анализируемого раствора добавляют 1 каплю раствора $\text{K}_3[\text{Fe}(\text{CN})_6]$. Появление бурого осадка свидетельствует о присутствии марганца (II).

Продолжение эксперимента. К раствору, оставшемуся после отделения оксихинолята меди, добавляют по каплям 2,0 М раствор аммиака до $\text{pH} = 7-8$ по универсальной индикаторной бумаге, 5 капель 5 %-ного раствора 8-оксихинолина в этаноле. Нагревают содержимое пробирки до $60-70^\circ\text{C}$, центрифугированием отделяют осадок. Осадок промывают горячей водой до бесцветных промывных вод. Доказывают поверочной реакцией присутствие в осадке марганца.

4.6. Аналитическая реакция и ее характеристики (задача разработана канд. хим. наук Е. В. Макотченко)

Химические реакции, используемые для идентификации веществ в качественном анализе или лежащие в основе количественных методов определения, должны отвечать определенным требованиям. Одной из метрологических характеристик аналитической реакции является *предел обнаружения*. Под пределом обнаружения понимают минимальную концентрацию или минимальное количество вещества, которое можно определить данным методом с допустимой погрешностью. Предел обнаружения является абсолютной величиной применительно к количеству вещества и относительной - по отношению к концентрации вещества. Его обозначают $c_{\min, P}$, где P доверительная вероятность. Для достоверного обнаружения вещества вероятность должна быть равна единице. Поэтому на практике, в основном, пользуются пределом обнаружения при $P = 1$ ($c_{\min, 1}$). Разные аналитические методы характеризуются различными пределами обнаружения. Существуют практические приемы снижения предела обнаружения.

При проведении анализа в растворах необходимо указывать предел обнаружения в определенном объеме. Размерность предела обнаружения, как правило, выражается в г/мл. Например, если $c_{\min, 1} = 2 \cdot 10^{-5}$ г/мл искомый ион всегда обнаруживается по данной методике при условии, что его концентрация выше $2 \cdot 10^{-5}$ г/мл. Иногда на практике используют отрицательный логарифм предела обнаружения. Значения предела обнаружения реакций, применяемых в аналитической практике, лежат в интервале $10^{-8} - 10^{-3}$ г/мл.

Предел обнаружения ранее в литературе назывался *предельной концентрацией*, а обратная ей величина - *предельным разбавлением*. В литературе также встречается величина, называемая обнаруживаемым (открываемым) минимумом. Это масса обнаруживаемого компонента, содержащегося в объеме раствора, в котором по данной методике проводят обнаружение, при условии, что концентрация этого вещества равна $c_{\min, 1}$. Обнаруживаемый минимум связан с пределом обнаружения и объемом (V , мл) анализируемой пробы, в котором осуществляют аналитическую реакцию, соотношением $m = c_{\min, 1} \cdot V$. Обычно обнаруживаемый минимум выражают в микрограммах, и тогда взаимосвязь принимает следующий вид: $m = c_{\min, 1} \cdot V \cdot 10^6$.

Предел обнаружения не является константой для аналитической реакции и в значительной степени зависит от условий ее протекания: кислотности среды, концентрации реагентов, присутствия посторонних веществ, температуры и времени наблюдения.

15. Оценка предела обнаружения реакций железа (III) с гидроксидом натрия и гексацианоферратом (II) калия

Выполнение эксперимента. Из исходного раствора, содержащего Fe^{3+} в концентрации $1 \cdot 10^{-3}$ г/мл, готовят растворы 1 - 4 путем после добавленного разбавления. Для приготовления раствора 1 в сухую пробирку вносят пипеткой 2 капли исходного раствора, прибавляют 18 капель воды и осторожным встряхиванием тщательно перемешивают содержимое пробирки (разбавление исходного раствора в 10 раз). Для приготовления раствора 2 в новую сухую пробирку вносят 2 капли полученного раствора 1, затем 18 капель воды, после чего содержимое пробирки перемешивают. Точно таким же образом из раствора 2 готовят раствор 3, а из раствора 3 - раствор 4. В исходном растворе и растворах 1 - 4 проводят обнаружение Fe^{3+} .

Обнаружение Fe^{3+} гидроксидом калия (натрия). Едкие щелочи с железом (III) образуют осадок $Fe(OH)_3$ красно-бурого цвета, растворимый в кислотах и нерастворимый в избытке щелочи.

Выполнение реакции. По 5 капель исходного раствора и растворов 1, 2 помещают в сухие пробирки, прибавляют в каждую по 5 капель 6,0 М раствора гидроксида натрия, перемешивают, дают постоять несколько минут. Отмечают, в каких опытах наблюдается образование осадка. Полученные результаты заносят в лабораторный журнал (табл. 3).

Обнаружение Fe^{3+} гексацианоферратом (II) калия.

Гексацианоферрат (II) калия с Fe^{3+} образует осадок темно-синего цвета («берлинская лазурь», см. с. 17). При очень малых концентрациях железа (III) осадок не выпадает, но раствор окрашивается в сине-голубой цвет.

Выполнение реакции. По 5 капель растворов 1-4 помещают в сухие пробирки, прибавляют в каждую по 1 капле 2,0 М раствора серной кислоты и по 1 капле раствора $K_4[Fe(CN)_6]$, перемешивают.

Отмечают, в каких опытах наблюдается аналитический сигнал - образование осадка или окрашивание раствора. Полученные результаты заносят в лабораторный журнал (табл. 3).

Таблица 3

Оценка предела обнаружения реакций железа (III) с гидроксидом натрия и гексацианоферратом (II) калия

№ раствора	$c(Fe^{3+}), г/мл$	Реагент	Аналитический сигнал
------------	--------------------	---------	----------------------

По данным табл. 3, для каждой реакции определяют минимальную концентрацию Fe^{3+} (г/мл), при которой железо (III) обнаруживается достоверно. Делают вывод, какая из реакций имеет большую чувствительность.

Представление результатов

Отчет оформляют в виде табл. 1 (плюс табл. 3 для тех, кто определял предел обнаружения железа) и кратких ответов на вопросы. Уравнения реакций записывают в ионном виде, в них обязательно расставляют стехиометрические коэффициенты. Органические реагенты и их комплексы с металлами изображают в виде структурных формул (см. уравнение реакции нас. 15).

V. Экстракция как метод разделения и идентификации

5.1. Экстракция. Общая характеристика метода

Экстракция - процесс распределения вещества между двумя не-смешивающимися фазами, чаще всего водной и органической. Экстракция является эффективным методом разделения элементов, их идентификации и концентрирования «следов» элементов. Среди методов разделения экстракция занимает выгодное положение благодаря ее простоте, скорости и универсальности. Преимущества экстракции, особенно в сравнении с осаждением, заключаются в следующем: большой скорости достижения равновесия; скорости выполнения операции отделения фаз друг от друга; малом взаимном влиянии сходных элементов, что позволяет выделять элементы в чистом виде.

Кроме того, экстракцию используют для повышения избирательности реакций и понижения предела обнаружения элементов. Использование экстракции для обнаружения катионов позволяет работать с растворами солей, концентрация которых на 2-3 порядка ниже, чем в других методах анализа.

Реагенты, образующие с ионами металлов легко экстрагирующиеся комплексные соединения, называются *экстракционными*. Экстракционный реагент часто смешивают с *разбавителем* - органическим растворителем или смесью растворителей, эта система называется *экстрагентом*. Природа разбавителя в ряде случаев оказывает существенное влияние на экстракцию. Важны диэлектрическая проницаемость органического растворителя, его сольватирующая

способность и кислотно-основные свойства. Плотность разбавителя должна быть значительно больше или меньше плотности воды, в этом случае фазы хорошо расслаиваются. Разбавитель должен слабо растворяться в воде, быть малотоксичным и относительно дешевым. Органическая фаза, содержащая экстрагированные соединения, называется экстрактом. При разделении элементов наряду с экстракцией - извлечением веществ в органическую фазу используется и *реэкстракция* - процесс извлечения веществ из органической фазы в водную. Раствор, используемый для реэкстракции, называется *реэкстрагентом*. Для более полного удаления используемых реагентов и остаточных количеств мешающих элементов после операции разделения (экстракции или реэкстракции) обычно проводится промывка каждой из фаз новой порцией другой фазы или чистым растворителем.

Независимо от механизма извлечения вещества A из водной фазы в органическую эффективность процесса экстракции описывают такими количественными характеристиками, как константа распределения K_D , коэффициент распределения D , фактор (степень) извлечения R .

Константа распределения рассчитывается по формуле:

$$K_D = \frac{\alpha_{A_{орг}}}{\alpha_{A_в}} \cong \frac{[A]_{орг}}{[A]_в},$$

где $\alpha_{орг}$ и $\alpha_в$ - активности компонента A в водной и органической фазах.

Следует особо отметить, что константа распределения подразумевает, что вещество A в обеих фазах находится в одной и той же форме, что на практике встречается редко. Если концентрация распределяемого вещества невелика и ионная сила водной фазы заметно не меняется, то константу распределения можно записать как отношение равновесных концентраций компонента в органической $[A]_{орг}$, и водной $[A]_в$ фазах, соответственно.

Коэффициент распределения вещества A применяют для описания процесса экстракции в тех случаях, когда оно может присутствовать в разных формах как в водной, так и в органической фазах:

$$D = \frac{c_{A_{орг}}}{c_{A_в}}$$

где $c_{A_{орг}}$, $c_{A_в}$ - аналитические концентрации компонента A в водной и органической фазах, соответственно.

Фактор извлечения - это отношение количества извлеченного в органику вещества $q_{орг}$, к начальному количеству вещества $q_в^0$. Выразим количество вещества A , начальное и извлеченное в органическую фазу,

через его аналитические концентрации в обеих фазах после установления экстракционного равновесия, объемы водной и органической фаз V_e и $V_{орг}$

$$R = \frac{q_{орг}}{q_e^0} = \frac{c_{Aорг} V_{орг}}{c_{Aорг} V_{орг} + c_{Ae} V_e}$$

Для удобства введем переменную r - отношение объема органической фазы к объему водной фазы:

$$r = \frac{V_{орг}}{V_e}$$

Обычно фактор извлечения выражают в процентах. Используя выражение для коэффициента распределения, в итоге, для расчета фактора извлечения при однократной экстракции получаем формулу:

$$R(\%) = R \cdot 100\% = \frac{D \cdot r}{D \cdot r + 1} 100\%$$

Таким образом, эффективность экстракции тем выше, чем больше значение коэффициента распределения вещества. Фактор извлечения слабо зависит от соотношения объемов фаз: чем больше r , тем он несколько выше. Однако увеличение объема органической фазы по сравнению с водной приводит к разбавлению вещества в органической фазе, что нежелательно. Обычно экстракцию проводят при $r = 1$.

Для количественного извлечения вещества в органическую фазу необходимо, чтобы $R \geq 99,9\%$ (99 %). Если невозможно создать условия, в которых коэффициент распределения вещества принимает и кое значение, что позволяет достичь необходимую полноту извлечения компонента, тогда проводят многократную экстракцию.

Можно показать, что при n -кратной экстракции фактор извлечения R_n (%) рассчитывается по формуле:

$$R_n(\%) = \left[1 - \frac{1}{(D \cdot r + 1)^n} \right] \cdot 100\%$$

При использовании экстракции для разделения компонентов необходимо организовать процесс так, чтобы коэффициенты распределения веществ достаточно сильно различались. О количественном разделении компонентов A и B говорят в том случае, если:

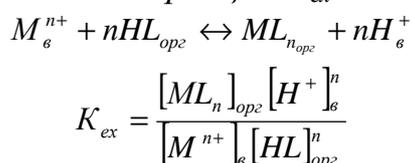
$$R_A \geq 99,9\%, R_B \leq 0,1\% \quad \text{или} \quad R_A \geq 99\%, R_B \leq 1\%.$$

В ходе разделения веществ A и B происходит обогащение органической фазы веществом A , а водной фазы - веществом B . Фактор обогащения S показывает, во сколько раз отношение количеств разделяемых веществ в органической фазе превышает это отношение в исходном растворе до разделения:

5.2. Экстракция хелатов

В методах разделения и идентификации наибольшее применение нашла экстракция элементов в виде внутрикомплексных соединений с полидентатными органическими лигандами. В качестве хелатообразующих соединений в аналитической химии используют следующие соединения: ацетилацетон, дифенилдитиокарбазон (дитизон), 8-оксихинолин, диэтилдитиокарбамат натрия или аммония (ДЭДТК), аммониевая соль N-нитрозофенилгидроксиламина (купферон) и их производные.

Процесс экстракции внутрикомплексного соединения ML_n образующегося при взаимодействии катиона M^{n+} с полидентатным лигандом HL , описывается представленным ниже уравнением и характеризуется константой экстракции K_{ex} :

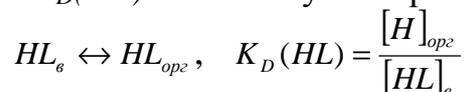


где $[ML_n]_{орг}$ и $[HL]_{орг}$, - равновесные концентрации внутрикомплексного соединения и реагента в органической фазе, $[M^{n+}]_г$ и $[H^+]_в$ - равновесные концентрации катионов и протонов в водной фазе.

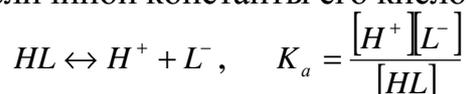
Далее по тексту, если особо не оговорено, то в квадратных скобках записана равновесная концентрация компонентов, нижний индекс курсивом обозначает фазу.

В действительности, экстракция - сложный процесс, включающий ряд стадий. Например, при экстракции хелатов надо рассматривать следующие равновесия.

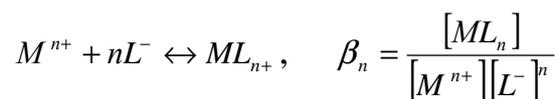
1. Межфазное распределение экстракционного реагента, эффективность процесса определяется величиной константы распределения реагента $K_D(HL)$ в используемом разбавителе:



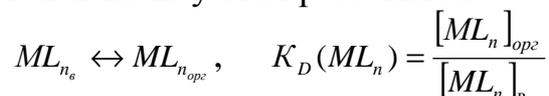
2. Взаимодействие хелатообразующего реагента с водой, характеризующееся величиной константы его кислотной ионизации:



3. Взаимодействие катиона металла с анионом хелатообразующего реагента в водной фазе с образованием внутрикомплексного соединения, характеризующееся величиной общей константы образования комплекса иона металла с n лигандами:



4. Межфазное распределение внутрикомплексного соединения, эффективность которого определяется величиной константы распределения хелата в используемом разбавителе:



Для того чтобы понять, от каких факторов зависит эффективность экстракции внутрикомплексного соединения, числитель и знаменатель в выражении для константы экстракции умножим на ряд одинаково подчеркнутых величин:

$$K_{ex} = \frac{[ML_n]_{opz}}{[ML_n]_B} \cdot \frac{[ML_n]_g}{[M^{n+}]_g [L^-]_g^n} \cdot \frac{[L^-]_g^n [H^+]_g^n}{[HL]_g^n} \cdot \frac{[HL]_g^n}{[HL]_{opz}^n}$$

После замены дробей на введенные ранее константы получаем:

$$K_{ex} = \frac{K_D(ML_n) \cdot \beta_n \cdot K_a^n}{K_D^n(HL)}$$

Таким образом, константа экстракции по величине тем выше, чем устойчивее образующийся хелат, чем больше значения константы кислотной ионизации реагента и распределения хелата и чем меньше константа распределения реагента.

Найдем связь между коэффициентом распределения иона металла D_M и константой экстракции его в виде хелата. В органической фазе часто отсутствуют конкурирующие реакции, и катион находится только в виде хелата. В водной фазе обычно имеют место конкурирующие реакции и, наряду с гидратированным катионом и его хелатом, могут присутствовать комплексы металла с гидроксид-ионами и посторонними лигандами A , например, маскирующими реагентами. В результате коэффициент распределения имеет вид:

$$D_M = \frac{c_{M_{opz}}}{c_{M_g}} = \frac{[ML_n]_{opz}}{[M]'_g + [ML_n]_g}$$

где $[M]'_g$ - аналитическая концентрация всех форм металла в водной фазе, за исключением внутрикомплексного соединения:

$$[M]'_g = [M^{n+}]_g + \sum_{i=1}^k [MA_i]_g + \sum_{j=1}^m [M(OH)_j]_g$$

Заменим равновесные концентрации комплексов MA_i и $M(OH)_j$ через общие константы их образования β_i , β_j и равновесные концентрации катиона и лигандов $[A^-]$, $[OH^-]$ в соответствующих их числу степенях:

$$[MA_i] = \beta_i [M^{n+}][A]^i; \quad [M(OH)_i] = \beta_j [M^{n+}][OH^-]^j$$

Введем функцию закомплексованности металла Φ_M (Ледена)

$$\Phi_M = 1 + \sum_{i=1}^k \beta_i [A]^i + \sum_{j=1}^m \beta_j [OH^-]^j$$

Тогда коэффициент распределения металла запишется в виде

$$D_M = \frac{[ML_n]_{орг}}{[M^{n+}]_в \Phi_M + [ML_n]_в}$$

Возьмем величину, обратную коэффициенту распределения металла и воспользуемся определением константы распределения хелата:

$$\frac{1}{D_M} = \frac{[M^{n+}]_в \Phi_M}{[ML_n]_{орг}} + \frac{[ML_n]_в}{[ML_n]_{орг}} = \frac{[M^{n+}]_в \Phi_M}{[ML_n]_{орг}} + \frac{1}{K_D(ML_n)}$$

Обычно константы распределения хелатов гораздо больше по величине коэффициентов распределения металла и можно считать, что:

$$\frac{1}{D_M} = \frac{[M^{n+}]_в \Phi_M}{[ML_n]_{орг}}, \quad D_M = \frac{[ML_n]_{орг}}{[M^{n+}]_в \Phi_M}$$

Выразим отношение равновесных концентраций внутрикомплексного соединения в органической фазе и иона металла в водной через константу экстракции и подставим в выражение для коэффициента распределения металла:

$$D_M = K_{ex} \frac{[HL]_{орг}^n}{[H^+]_в^n \Phi_M}$$

На практике аналитическую концентрацию экстракционного реагента в разбавителе берут на несколько порядков выше концентрации металла в водной фазе: $c_{HLорг} \gg c_{Mв}$. Поэтому можно считать, что в ходе экстракции равновесная концентрация реагента в органической фазе остается неизменной: $[HL]_{орг} \cong c_{HLорг}$. В таком случае выражение для коэффициента распределения металла принимает вид:

$$D_M = K_{ex} \frac{c_{HLорг}^n}{[H^+]_в^n \Phi_M}$$

Таким образом, процессу экстракции внутрикомплексных соединений (K_{ex} задана выбором экстрагента) благоприятствуют высокая концентрация реагента в органической фазе, оптимальная кислотность водной фазы и сведение к минимуму конкурентных реакций катиона, т. е. когда $\Phi_M \rightarrow 1$. Под словом «оптимальная» подразумевается такая кислотность водной фазы, при которой созданы условия для отщепления протонов от реагента, однако процесс экстракции еще не осложнен выпадением гидроксидов и/или образованием гидроксокомплексов металла.

Коэффициент распределения металла при извлечении его в органическую фазу рядом реагентов в виде внутрикомплексных соединений одинаковой стехиометрии при неизменных $c_{HL_{опз}}$ рН тем выше, чем больше общая константа образования хелата, а следовательно, и константа экстракции. Если рассматривают экстракцию хелатов разной стехиометрии, то из сравнения значений констант экстракции практически невозможно сделать правильный вывод о том, какой хелат экстрагируется лучше. В этом случае для каждого иона металла и реагента необходим расчет D_M .

При экстракции металлов в виде хелатов часто пользуются величинами $pH_{1/2}$ - такими значениями рН, при которых коэффициент распределения металла равен единице, т. е. аналитические концентрации металла в органической и водной фазах равны. Если объемы органического и водной фаз равны, то степень извлечения металла равна 50 %, отсюда и название - рН полуэкстракции. Рассчитаем эту величину:

$$D = 1, \quad [H^+]_{1/2}^n = \frac{K_{ex} c_{HL_{опз}}^n}{\Phi_M}$$

При определении $pH_{1/2}$ полагают, что конкурирующие равновесия в водной фазе отсутствуют ($\Phi_M = 1$). Тогда величину $pH_{1/2}$ находят по формуле:

$$[H^+]_{1/2}^n = K_{ex} c_{HL_{опз}}^n$$

$$pH_{1/2} = -\frac{\lg K_{ex}}{n} - \lg c_{HL_{опз}} = \frac{pK_{ex}}{n} + pc_{HL_{опз}}$$

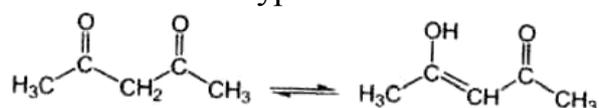
Если ввести условную константу экстракции K'_{ex} при заданной аналитической концентрации реагента, тогда выражение для рН полуэкстракции принимает простой вид:

$$K'_{ex} = K_{ex} \cdot c_{HL_{опз}}^n, \quad pH_{1/2} = \frac{pK'_{ex}}{n}$$

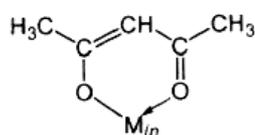
Отсюда следует, что каждому элементу соответствует определенное значение $pH_{1/2}$. Зная эти величины, можно выбрать реагенты и предложить схему экстракционного разделения и идентификации катионов смеси предполагаемого состава.

Применение экстракционных методов для целей разделения и идентификации элементов требует как полного учета всех равновесий, так и знания свойств экстрагентов. Ниже описаны свойства наиболее употребляемых и доступных реагентов, образующих внутри комплексные соединения: ацетилацетона, дитизона, диэтилдитиокарбамината натрия. На избирательном действии этих экстрагентов основаны разделение и идентификация катионов в предлагаемых далее учебной и контрольной задачах.

Ацетилацетон - бесцветная летучая жидкость ($\rho = 0,976 \text{ г/см}^3$ при 25°C), умеренно растворимая в воде и хорошо в органических растворителях. В водных растворах ацетилацетон ведет себя как слабая одноосновная кислота ($pK_a = 8,9$). Он способен подвергаться кето-енольной перегруппировке в соответствии с уравнением:

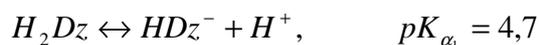


Ацетилацетон более чем с 50 элементами образует внутрикомп-лексные соединения типа МА., или МА.,-гНА. Реакционной является енольная форма ацетилацетона. Ион металла координируется к обоим атомам кислорода, образуя шестичленный хелатный цикл:

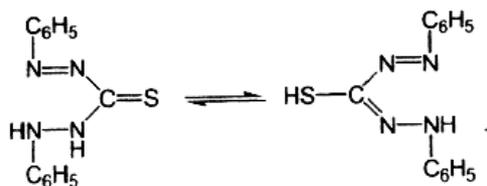


Способность к экстракции ацетилацетонатов металлов уменьшается в ряду $Fe(III) > Cu(II) > Al(III) > Hg(II) > Pb(II) > Ni(II) > Co(II) > Zn(II) > Mn(II) > Ag(I) > Cd(II)$. Экстракционное равновесие для многих систем устанавливается медленно. В качестве маскирующих веществ для повышения избирательности вводят ЭДТА, цианиды, тартраты и цитраты. Ацетилацетон можно применять без разбавителей, но чаще используют его растворы в $CHCl_3$ и в CCl_4 , константы распределения в которых равны $lgK_D = 1,36$ и $lgK_D = 0,52$, соответственно.

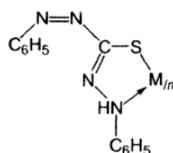
Дифенилтиокарбазон (дитизон, H_2Dz) представляет собой кристаллическое вещество сине-черного цвета, хорошо растворимое в большинстве органических растворителей. В аналитической практике применяют в основном растворы дитизона в хлороформе или четыреххлористом углероде. Константы распределения дитизона в этих растворителях высоки: $lgK_D = 4,04$ в CCl_4 , $lgK_D = 5,30$ в $CHCl_3$. Дитизон практически нерастворим в воде и минеральных кислотах. В щелочных растворах он растворяется и при этом практически полностью диссоциирует по первой ступени:



Отщепление второго протона происходит только при $pH > 12$. I Дитизон подвергается кетоенольной перегруппировке:



Дитизон с катионами образует комплексы двух типов: первичные $M(HDz)_n$ и вторичные $MDz_{n/2}$ дитизонаты. Структура первичных дитизонатов соответствует формуле:



Вторичные дитизонаты образуются в щелочной среде или в тех случаях, когда присутствует недостаточное количество реагента. Образование вторичных дитизонатов типично для элементов Cu (I), Cu (II), Ag (I), Au (I), Hg (II), Bi (III), Pb (II).

Первичные и вторичные дитизонаты одного и того же иона металла имеют различные растворимости и окраски, что следует учитывать при идентификации элементов. Большинство дитизонатов имеют характерную окраску, что облегчает идентификацию. Однако в случае избытка дитизона окраска органического слоя является промежуточной между окраской дитизона и образовавшегося дитизоната. Первичные дитизонаты имеют гораздо большее аналитическое значение, так как они намного устойчивее и более растворимы.

В виде дитизонатов экстрагируются лишь те элементы, для которых характерно значительное сродство к сере, к ним относятся переходные d -элементы. По способности экстрагироваться в виде дитизонатов катионы располагаются в последовательности: Pd (II) > Hg (II) > Ag (I) > Cu (II) > Bi (III) > Ti (III) > Fe (II) > Zn (II) > Cd (II) > Pb (II) > Co (II) > Ni (II) > Mn (II). Из разбавленных растворов минеральных кислот (0,1-0,5 М) Ag (I), Hg (II), Cu (II) могут быть отделены от других металлов, Bi (III) экстрагируется из слабокислых растворов с $pH > 2$. Для экстракции других элементов требуется нейтральная или слабощелочная среда.

Избирательность экстракционного выделения элементов может быть усилена за счет маскирования. В качестве маскирующих реагентов используют ЭДТА, цианиды, цитраты и другие лиганды.

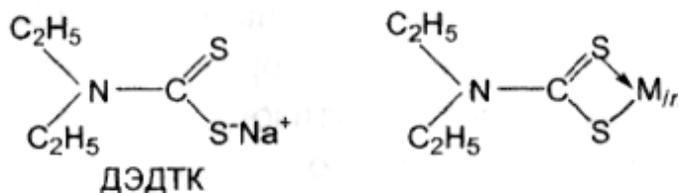
И в таблице 4 приведены значения констант экстракции некоторых катионов металла дитизоном в хлороформе.

Таблица 4

Константы экстракции ионов металла в виде первичных дитизонатов в хлороформе

Катион	lgK_{ex}	Катион	lgK_{ex}
Ag (I)	6,00	Cu (II)	6,50
Cd (II)	0,53	Ni (II)	-2,92
Co (II)	-1,49	Zn(II)	0,64

Диэтилдитиокарбаминат натрия (ДЭДТК) представляет собой белое кристаллическое вещество, растворимое в воде. Свободная кислота ($pK_a = 3,4$) в водном растворе разлагается, но в органических растворителях обладает большой устойчивостью. В качестве разбавителей используют хлороформ и четыреххлористый углерод. Для реагента в виде кислоты константы распределения имеют значения: $lgK_D = 2,39$ ($CHCl_3$), $lgK_D = 3,37$ (CCl_4).



Диэтилдитиокарбаминат натрия взаимодействует со многими элементами. Катион металла координируется к обоим атомам серы, образуя хелатный цикл. Избирательность реагента можно повысить, используя в качестве маскирующих реагентов ЭДТА, цианиды, органические оксикислоты.

5.3. Экстракция комплексных металлосодержащих кислот

В минеральных кислотах в присутствии таких анионов A , как Cl^- , Br^- , I^- , NCS^- , NO_3^- ряд катионов M^{n+} образуют комплексные кислоты общей формулы H_nMA_{m+n} где m - заряд катиона, а $n = 1,2$. Например: $HFeCl_4$, $HSbCl_6$, H_2Cdl_4 . Нейтральные экстрагенты, обладающие достаточно выраженным сродством к иону водорода, извлекают металлосодержащие кислоты в органическую фазу по гидратно-сольватному механизму.

Гидратированный ион водорода в процессе экстракции сольватируется, образуя крупный органический катион. При взаимодействии его с анионом получают ионные ассоциаты состава

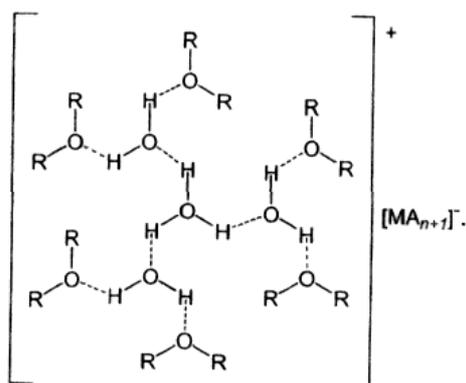
$[H_3O(H_2O)_pSb]_n[MA_{m+n}]$, где S - экстрагент, p - гидратное число, b - сольватное число.

Гидратное и сольватное числа могут меняться в зависимости от условий экстракции и природы экстрагента. Чем меньше заряд аниона и больше его размер, тем проще извлечь комплексную металлокислоту в органическую фазу.

Чем прочнее комплексный анион, тем больше интервал концентрации лиганда и ионов водорода, в котором осуществляется полная экстракция.

Снижение сольватирующей способности экстрагента по отношению к гидратированному иону водорода ведет к уменьшению степени извлечения комплексной кислоты. Разветвленный радикал экстрагента по сравнению с линейным обычно в силу стерических затруднений способствует снижению эффективности экстракции.

Одна из возможных структур экстрагирующегося эфиром соединения такова:



Техника разделения методом экстракции

Операции экстракции, реэкстракции и промывки проводят в делительной воронке с хорошо шлифованным краном и пробкой (*резиновые пробки использовать нельзя*). Желательно, чтобы носик воронки был по возможности короче и имел скошенный срез.

При использовании экстракции для обнаружения и идентификации катионов, когда разделение не требуется, можно использовать и пробирки с притертыми пробками. К анализируемому раствору в пробирке добавляют все необходимые реагенты и экстрагент, закрывают пробирку пробкой и встряхивают в течение 2-3 минут. После расслаивания наблюдают окраску органического слоя.

Методика работы с делительной воронкой сводится к следующему. Делительную воронку, проверенную на герметичность, аккуратно закрепляют в лапке штатива: на шлиф воронки надевают кусочки резины и

закручивают винт лапки так, чтобы воронка не выпала, но и не очень сильно, чтобы не раздавить шлиф. *Закрывают кран делительной воронки*, и только после этого помещают в нее, стараясь не попадать на шлиф, все необходимые реагенты и экстрагент, закрывают пробкой. Придерживая одним из пальцев пробку, энергично встряхивают или перевертывают воронку непрерывно в течение 2-3 мин.

Для нивелирования перепада давления эмульсии дают возможность периодически сообщаться с атмосферой через кран или пробку. По окончании встряхивания делительную воронку закрепляют в штативе, фазам дают возможность расслоиться, далее разделяют их. Для этого вынимают из воронки пробку и очень осторожно открывают кран. При заедании крана не нужно прилагать дальнейших усилий, необходимо повернуть кран в обратном направлении и повторить попытку его открывания.

Сливание нижней фазы прекращают при появлении границы раздела в канале крана. Если в носике осталась жидкость, ее удаляют касанием скошенной части воронки внутренней поверхности пробирки, в которую проводился слив, или с помощью жгутика из фильтровальной бумаги.

Если плотность разбавителя больше плотности воды, то органическая фаза находится снизу, а если плотность разбавителя меньше плотности воды, то органическая фаза располагается сверху. Если информация о плотности разбавителя недоступна, то, для того чтобы определить месторасположение органической фазы, к содержимому делительной воронки можно добавить немного разбавителя и посмотреть, какая фаза увеличивается по объему.

В учебной и контрольной задачах в качестве разбавителя используется хлороформ, плотность которого равна $1,49 \text{ г/см}^3$, поэтому органическая фаза будет всегда находиться снизу. Метилизобутилкетон ($\rho = 0,80 \text{ г/см}^3$), трибутилфосфат ($\rho = 0,98 \text{ г/см}^3$) применяются без разбавителя, органическая фаза в этих случаях находится сверху.

После разделения слоев водную фазу промывают небольшим количеством органического растворителя, для того чтобы собрать мелкие и капельки экстракта, которые могли остаться на стенках сосуда или на поверхности водного раствора. Органическую фазу промывают подходящим водным раствором.

Пробирки и делительные воронки по мере необходимости и в конце занятия тщательно моют синтетическим моющим средством или содой и проточной водой, после чего ополаскивают водой. Если посуда не отмывается до химической чистоты, ее ополаскивают небольшим количеством ацетона, остатки которого смывают водой.

Для отмывания посуды от органики ни в коем случае нельзя использовать хромовую смесь. Во время работы органические растворы держать закрытыми и только в вытяжном шкафу. Отработанные органические растворы сливать в специальные емкости в вытяжном шкафу.

Лабораторная работа №1

Экстракция внутрикомплексных соединений

Цель работы - ознакомление с некоторыми закономерностями экстракционных процессов и приобретение навыков работы.

1. Экстракция ацетилацетоната железа (III)

Путем визуального сравнения интенсивности окраски проверяют зависимость распределения Fe(III) от кислотности водной фазы при экстракции 2 М раствором ацетилацетона в хлороформе.

Выполнение эксперимента. В 2 пробирки помещают по 2 мл растворов соляной кислоты с концентрациями 1,0 и 0,1 моль/л. В каждую из пробирок добавляют по 1 капле раствора железа (III) с концентрацией 1 мг/мл и проводят экстракцию 1 мл 2 М раствора ацетилацетона в хлороформе. Дают растворам отстояться, сравнивают интенсивности окрасок и заносят наблюдения в лабораторный журнал в виде табл. 5.

Таблица 5

Зависимость экстракции Fe (III) ацетилацетоном от pH

Концентрация соляной кислоты	Цвет водной фазы интенсивность	Цвет органической фазы, интенсивность

В лабораторный журнал вносят также уравнение экстракции, коэффициент распределения и степень извлечения железа ацетилацетоном в хлороформе из 1,0 и 0,1 М раствора соляной кислоты, которые рассчитывают дома. Для расчета используют величину K_{ex} железа (III) ацетилацетоном в бензоле (см. справочник по аналитической химии).

2. Экстракция металлов в виде дитизонатов. Маскирование

Для повышения избирательности при экстракционном разделении элементов используют маскирование. В качестве маскирующего реагента часто используют ЭДТА (см. с. 5). Элементы, комплексы которых с ЭДТА

малоустойчивы, могут быть замаскированы другими лигандами: галогенид-, цианид-, тиосульфат-ионами и т.д.

Выполнение эксперимента. В пробирки отбирают по 1 капле растворов $Ag(I)$, $Hg(II)$, $Cu(II)$, $Zn(II)$ с концентрациями 1 мг/мл. В пробирки, содержащие $Ag(I)$ и $Hg(II)$, наливают по 2 мл 0,1 М раствора азотной кислоты, в пробирку с $Cu(II)$ - 2 мл цитратного буфера с $pH=3,0$, в пробирку с $Zn(II)$ - 2 мл ацетатного буфера с $pH = 5,5$. Проводят экстракцию 1 мл $5 \cdot 10^{-4}$ М раствора дитизона в хлороформе, результаты заносят в табл. 6.

Экстракты оставляют в качестве свидетелей для идентификации катионов при выполнении контрольной задачи.

Затем в 2 пробирки отбирают по капле растворов $Ag(I)$ и $Zn(II)$ с концентрациями 1 мг/мл. В пробирку с $Ag(I)$ добавляют 2 мл 1,0 М раствора $NaCl$ в 0,1 М HCl , в пробирку с $Zn(II)$ - 1 мл ацетатного буфера с $pH = 5,5$ и 1 мл $3 \cdot 10^{-2}$ М раствора ЭДТА. Проводят экстракцию 1 мл $5 \cdot 10^{-4}$ М раствора дитизона в хлороформе, результаты записывают в табл. 6.

Таблица 6

Экстракция элементов дитизоном в хлороформе

Катион	Окраска органической фазы	
	без маскирования	с маскированием

Обработку результатов учебной задачи проводят дома. Для того чтобы ответить на вопрос, возможно ли маскирование серебра (I) и цинка (II), рассчитывают для них коэффициенты распределения (см. 44) и степень извлечения дитизоном в хлороформе в отсутствие и присутствии маскирователей.

Для расчетов используют константы образования хлоридных комплексов серебра, условную константу образования комплекса цинка (II) с ЭДТА, которая при $pH = 5,5$ равна $\beta'_{ZnY} = 6,9 \cdot 10^{10}$, и константы экстракции дитизонатов в хлороформе, приведенные в табл.4 (см. с. 48). Уравнения экстракции, расчеты и выводы о полноте экстракции $Ag(I)$ и $Zn(II)$ дитизоном должны быть внесены в лабораторный журнал.

Лабораторная работа №2

Экстракционное разделение элементов и их идентификация

Прежде чем приступить к выполнению контрольной задачи, внимательно изучают технику экстракционного разделения (см. с. 50) и схему экстракционного разделения смеси катионов (схема 2, с. 54).

Необходимо помнить, что полнота разделения элементов и надежность их идентификации в большой степени зависят от кислотности и водной фазы. Поэтому после установления экстракционного равновесия следует всегда контролировать значение pH (по универсальной индикаторной бумаге).

Пробирки, используемые по ходу анализа, при помещении в них растворов *должны обязательно маркироваться: тип фазы, ее возможный состав*. Все наблюдения обязательно заносят в лабораторный журнал.

Методика анализа

Анализируемый раствор получают в пробирку объемом 5 мл с притертой пробкой, доводят цитратным буфером с $pH= 1,5$ до 4 мл и перемешивают. Для выполнения анализа отбирают 1 мл получившегося раствора, разбавляют водой до 4-5 мл и помещают в делительную воронку.

1. Экстракция ацетилацетоном в хлороформе при $pH = 1,5$

И делительную воронку с разбавленным, как описано выше, анализируемым раствором добавляют 4-5 мл 2 М раствора ацетилацетона в хлороформе и проводят экстракцию.

После расслаивания фазы разделяют, сливая органическую фазу и маркированную пробирку. К оставшейся в делительной воронке водной фазе добавляют равный объем 2 М раствора ацетилацетона в хлороформе, проводят повторную экстракцию. Фазы разделяют, органическую фазу сливают в пробирку, что и после первой экстракции. Операции экстракции и разделения фаз повторяют еще раз.

Водную фазу после трехкратной экстракции сливают в маркированную пробирку и оставляют для дальнейшего анализа. В водной фазе могут содержаться $Hg(II)$, $Ag(I)$, $Zn(II)$, $Co(II)$, $M(II)$.

В органическую фазу извлекаются $Fe(III)$ и $Cu(II)$. *О присутствии $Fe(III)$ в анализируемом растворе свидетельствует оранжевая окраска органической фазы.*

2. Реэкстракция железа и меди 8,0 М раствором HCl

Органическую фазу, содержащую железо (III) и медь (II), помещают в делительную воронку и промывают 4-5 мл цитратного буфера с $pH= 1,5$. После разделения органическую фазу помещают в делительную воронку, а водную фазу отбрасывают.

Проводят реэкстракцию $Fe(III)$ и $Cu(II)$, для чего к органической фазе приливают 5 мл 8 М раствора соляной кислоты. После расслоения фазы разделяют, органическую фазу отбрасывают. *Водная фаза может содержать $Fe(III)$ и $Cu(II)$* , поэтому после отделения железа (III) ее используют для обнаружения меди.

Если $Fe(III)$ в анализируемом растворе отсутствует (при экстракции ацетилацетоном органическая фаза не имела оранжевой окраски), то операция удаления железа исключается. Реэкстракт промывают 5 мл хлороформа и сразу приступают к обнаружению меди.

3. Отделение железа экстракцией ТБФ или МИБК

При наличии $Fe(III)$ его отделяют экстракцией 5 мл метилизобутилкетона или трибутилфосфата. Органическую фазу, содержащую железо (III) отбрасывают. Водную фазу перед обнаружением меди промывают 5 мл хлороформа.

Обнаружение $Cu(II)$ в виде диэтилдитиокарбамината. В пробирку помещают 2 мл водной фазы, нейтрализуют ее концентрированным раствором аммиака до $pH = 9 - 10$ (по универсальной индикаторной бумаге), прибавляют 1 мл 1 %-ного раствора ДЭДТК, 2-3 мл хлороформа и проводят экстракцию.

В присутствии $Cu(II)$ органическая фаза приобретает желто-коричневую окраску. Следует отметить, что в отсутствие меди органический слой может иметь слабую зеленовато-желтую окраску, а в присутствии меди в зависимости от ее количества цвет меняется от желтого до коричневого. Поэтому рекомендуется сравнить окраску полученного экстракта с окраской «свидетеля» - диэтилдитиокарбамината меди в хлороформе.

Приготовление «свидетеля»: 1 каплю раствора меди (II) с концентрацией 1 мг/мл разбавляют водой до 2 мл, прибавляют по каплям концентрированный раствор аммиака до $pH = 9-10$, 1 мл 1 %-ного раствора ДЭДТК, 2-3 мл хлороформа и проводят экстракцию.

Обнаружение $Cu(II)$ в виде дитизоната. В пробирку помещают 1 мл водной фазы, нейтрализуют ее концентрированным раствором аммиака до $pH = 3-4$ по универсальной индикаторной бумаге (если $pH > 4$, то величину pH регулируют с помощью 0,10 М раствора соляной кислоты), после чего добавляют 1 мл цитратного буфера с $pH = 3,0$ и 1 мл $5 \cdot 10^{-4}$ М раствора дитизона в хлороформе и проводят экстракцию. Красно-фиолетовая окраска органической фазы свидетельствует о присутствии меди.

В нейтральных растворах или при недостатке дитизона первичный дитизонат меди легко превращается во вторичный, имеющий желто-коричневую окраску.

4. Экстракция дитизоном в хлороформе при $pH = 1,5$

Иодную фазу, оставшуюся после отделения $Fe(III)$ и $Cu(II)$, промывают в делительной воронке 4-5 мл хлороформа и делают пробу на присутствие $Ag(I)$ и $Hg(II)$. Для того чтобы окраска дитизона не мешала обнаружению катионов, к водному раствору прибавляют 4-5 капель $1 \cdot 10^{-4}$ М (разбавленного) раствора дитизона в хлороформе и проводят экстракцию. В случае окрашивания органической фазы в оранжевый цвет добавляют еще 4-5 мл $5 \cdot 10^{-4}$ М раствора дитизона и проводят экстракцию. Органическую фазу сливают в маркированную пробирку. К водной фазе в делительной воронке добавляют 4-5 мл $5 \cdot 10^{-4}$ М раствора дитизона и проводят повторную экстракцию. Органические экстракты объединяют.

Экстракцию повторяют до тех пор, пока окраска экстрагента изменяется (окраску органической фазы в делительной воронке смотреть, не на просвет, а на белом фоне). Последнюю порцию органической фазы отбрасывают.

В объединенном экстракте могут находиться $Ag(I)$, $Hg(II)$. Водную фазу сливают в маркированную пробирку и оставляют для дальнейшего анализа. В водной фазе могут находиться $Zn(II)$, $Co(II)$, $Ni(II)$.

5 Реэкстракция серебра 1,0 М раствором $NaCl$ в 0,1 М HCl

Органическую фазу, содержащую ртуть и серебро, помещают в длительную воронку и промывают 4-5 мл цитратного буфера с $pH = 1,5$. Далее к экстракту добавляют 3 - 4 мл 1,0 М раствора хлорида натрия в 0,1 М соляной кислоте и проводят реэкстракцию серебра.

Иодную фазу отделяют, промывают 4-5 мл хлороформа и используют для обнаружения серебра. Органическую фазу сливают в маркированную пробирку и оставляют для обнаружения ртути.

Обнаружение серебра (I). К реэкстракту в делительной воронке прибавляют равный объем 0,1 М раствора ацетата натрия и проводят экстракцию 2 мл $1 \cdot 10^{-4}$ М раствора дитизона в хлороформе.

В присутствии $Ag(I)$ органический слой окрасится в желтый или желто - оранжевый цвет.

Обнаружение ртути (II). Органическую фазу, оставшуюся после реэкстракции серебра, промывают 4-5 мл 1,0 М раствора хлорида натрия в 0,1 М соляной кислоте. К 2-3 мл органической фазы приливают 5-6 мл воды, 2-3 капли 2,0 М раствора гидроксида натрия и проводят реэкстракцию избытка дитизона.

Водную фазу отбрасывают. Органическую фазу еще раз промывают 5-6 мл воды с прибавлением 2-3 капель 2,0 М раствора гидроксида натрия.

В присутствии Hg(II) органическая фаза приобретает оранжевую окраску. Данный вывод пока можно рассматривать только как предварительный. Изменение окраски органической фазы на цвет разбавленного дитизона или слабо-желтое окрашивание совершенно точно свидетельствуют об отсутствии ртути.

Загрязнение реактивов иногда затрудняет идентификацию дитизоната ртути. Для удаления избытка дитизона из экстракта необходима щелочная среда, однако большое количество металлов в этих условиях образуют окрашенные дитизонаты.

Экстракция дитизоната ртути проходит даже в среде минеральной кислоты, поэтому для устранения мешающего влияния примесей органическую фазу промывают 5-6 мл 0,2 М HCl и наблюдают изменение окраски.

Если Hg(II) отсутствует, то органический слой приобретает окраску разбавленного дитизона, в присутствии же ртути оранжевая окраска становится несколько темнее.

6. Экстракция дитизоном в хлороформе при pH = 5 - 6

К водному раствору, который может содержать Zn(II), Ni(II) и Co(II), добавляют по каплям 2 М раствор гидроксида натрия до pH = 5-6. Если значение pH раствора становится выше 6, то к водной фазе добавляют по каплям 0,10 М раствор соляной кислоты до pH = 5-6. После этого помещают раствор в делительную воронку и I добавляют 2 мл ацетатного буфера с pH = 5,5.

Прежде чем проводить экстракцию дитизоном, часть водной фазы используют для обнаружения Ni(II) и Co(II).

Обнаружение кобальта(II). К 1 мл водной фазы приливают равный объем насыщенного раствора роданида калия в ацетоне. В присутствии Co(II) раствор окрасится в синий цвет.

Обнаружение никеля(II). К 1 мл водной фазы прибавляют 2-3 капли концентрированного раствора аммиака и 6 капель 2 %-ного раствора диметилглиоксима в этаноле. Образование красного осадка или появление красного окрашивания свидетельствуют о присутствии Ni(II).

Обнаружение цинка (II). Ко всей оставшейся водной фазе и прибавляют 4-5 мл $1 \cdot 10^{-4}$ М раствора дитизона в хлороформе и проводят экстракцию. Появление пурпурно-красной окраски органической фазы свидетельствует о присутствии Zn(II).

Однако если медь (II), ртуть (II), серебро (I) не были удалены из раствора количественно, то органическая фаза будет окрашена в цвет отличный от цвета дитизоната цинка. К тому же, к числу мешающих катионов относятся кобальт (II) и никель (II), которые в условиях определения частично экстрагируются, окрашивая органическую фазу в

красно-фиолетовый и коричнево-фиолетовый цвет соответственно. В результате органическая фаза может иметь окраску по которой сложно сделать вывод о присутствии или отсутствии цинка (II).

Для того чтобы открыть цинк, используется различное отношение дитизонатов к разбавленным кислотам: дитизонат цинка легко разлагается разбавленной соляной кислотой ($pH \sim 2$), тогда как дитизонаты кобальта и никеля в этих условиях не разлагаются.

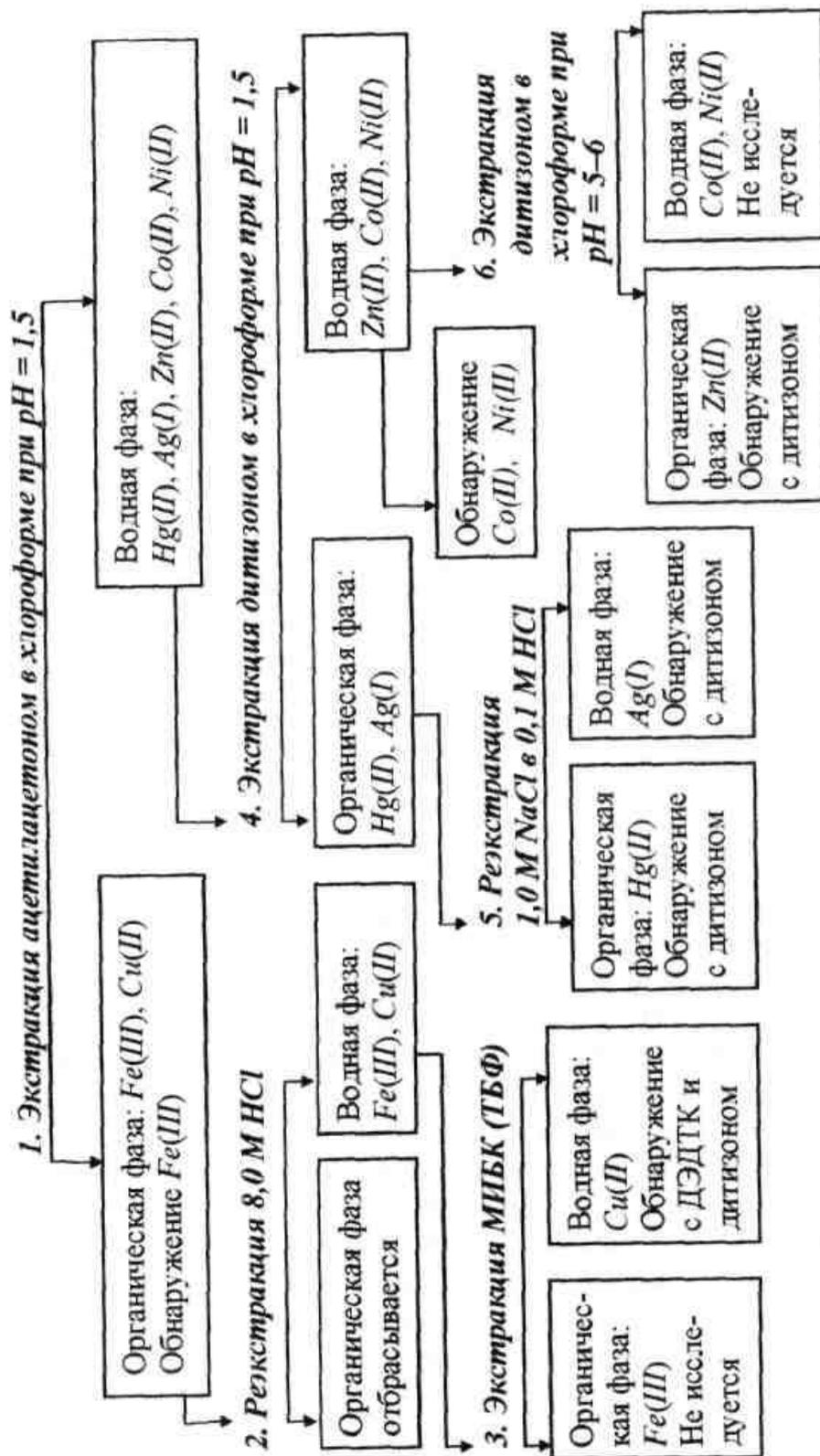
Для того чтобы сделать окончательный вывод о присутствии или отсутствии цинка в анализируемом растворе, проделайте описанные ниже операции. Органическую фазу промывают 4-5 мл воды, после чего встряхивают с 4-5 мл 0,010 М раствора соляной кислоты в течение 1 мин.

Органическую фазу отбрасывают. Водную фазу промывают 4-5 мл хлороформа, затем добавляют по каплям 2 М раствор гидроксида натрия до $pH = 5-7$ и проводят экстракцию цинка 2-3 мл $1 \cdot 10^{-4}$ М раствора дитизона в хлороформе. *Пурпурно-красная окраска органической фазы свидетельствует о присутствии $Zn(II)$.*

Представление результатов

Отчет о работе с наблюдениями и выводами о качественном составе представляют преподавателю.

СХЕМА ЭКСТРАКЦИОННОГО РАЗДЕЛЕНИЯ СМЕСИ КАТИОНОВ



VI. Титриметрический (объемный) анализ

6.1. Общая характеристика титриметрического (объемного) анализа

Титриметрический анализ — это количественное определение компонента в исследуемом образце, осуществляемое точным измерением объемов веществ, вступающих в реакцию, концентрация одного из них обязательно должна быть точно известна. Раствор, содержание растворенного вещества в котором точно известно, называется стандартным раствором или титрантом.

При анализе стандартный раствор чаще всего помещают в бюретку и осторожно, малыми порциями приливают его к исследуемому раствору до достижения точки эквивалентности. Постепенное добавление раствора известной концентрации (титранта) до достижения точки эквивалентности называется титрованием. Точка эквивалентности — это момент окончания реакции в титриметрическом анализе. Для того чтобы можно было заметить достижение точки эквивалентности, в исследуемый раствор перед титрованием прибавляют вспомогательный реактив, называемый индикатором. В точке эквивалентности, т. е. когда количество прореагировавших веществ строго эквивалентно, индикатор изменяет свою окраску. Иногда точку эквивалентности устанавливают по изменению окраски раствора реагирующих веществ в момент окончания реакции.

Более точно точка эквивалентности фиксируется с помощью индикаторов инструментального типа. В этом случае используются приборы, фиксирующие рН, электрическую проводимость раствора, окислительно-восстановительный потенциал и другие свойства среды.

Для титрования выбирают реакции, которые идут с большой скоростью и окончание которых можно точно определить. Реакции должны быть необратимыми, и прибавляемый стандартный раствор должен расходоваться только на реакцию с определяемым компонентом.

В зависимости от типа реакций, используемых в титриметрическом анализе, различают следующие основные методы:

1) метод нейтрализации (кислотно-основной метод), в основе которого лежит реакция нейтрализации;

2) метод окисления — восстановления (редоксметрия), в котором используется окислительно-восстановительная реакция;

3) метод осаждения, основанный на реакции, которая сопровождается образованием осадка. О количестве анализируемого

вещества судят по объему рабочего раствора, израсходованного на титрование, а образующийся осадок не исследуется;

4) метод комплексообразования, основанный на реакции образования прочного комплексного соединения определяемого иона со стандартным раствором.

По способу титрования в химическом анализе используются следующие методы: прямого, обратного и заместительного титрования.

При *прямом титровании* раствор исследуемого вещества непосредственно титруют стандартным раствором.

При *обратном титровании* к исследуемому раствору добавляют в избытке определенный объем третьего вещества известной концентрации, реагирующего с исследуемым веществом в эквивалентном количестве. Избыток третьего вещества оттитровывают стандартным раствором.

Заместительное титрование применяют, если определяемые ионы не взаимодействуют со стандартным раствором или реагируют со стандартным раствором, но не в стехиометрическом отношении.

Для титрования используются растворы, концентрация которых выражается в моль эквивалентах реагента в 1 л (нормальная концентрация). Иногда концентрацию выражают через титр, т. е. количество граммов растворенного вещества в 1 мл раствора. Раствор с точно установленной концентрацией, используемый для титриметрических определений, называют рабочим титрованным раствором. Для приготовления рабочих титрованных растворов применяют установочные вещества, которые имеют строго определенный химический состав, не изменяющийся в процессе приготовления и хранения.

В основе расчетов результатов титриметрических определений положен закон эквивалентов, в соответствии с которым вещества, реагирующие друг с другом, взаимодействуют в количествах, пропорциональных их химическим эквивалентам:

$$n_1 = n_2; n = \frac{NV}{1000} = \frac{TV}{M_f} = \frac{g}{M_f},$$

где n_1 , n_2 - количество моль эквивалентов анализируемого вещества и титранта; N — нормальность раствора, моль экв/л; V — объем раствора, мл; T — титр раствора, г/мл; M_f — эквивалент-масса растворенного вещества, г/моль. Растворы одинаковой нормальности реагируют друг с другом равных объемах. Поэтому, если на титрование объема V_1 анализируемого раствора затрачен известный объем V_2 рабочего раствора (титранта), то между значениями нормальности обоих

створов (соответственно N_1 и N_2) и объемами (V_1 и V_2) существует простое соотношение

$$V_1 N_1 = V_2 N_2,$$

где V_1 — объем раствора анализируемого вещества, нормальная концентрация которого N_1 (моль экв/л) нам неизвестна; V_2 — объем рабочего титрованного раствора с концентрацией N_2 (моль экв/л). Отсюда нормальная концентрация анализируемого вещества (N_1):

$$N_1 = V_2 N_2 / V_1.$$

Для точного измерения объемов жидкостей в объемном анализе используют мерные колбы, пипетки и бюретки. Желательно при работе с новой мерной посудой проверить ее вместимость, поскольку при серийном калибровании измерительных сосудов заводе могут быть допущены ошибки.

Вся посуда, применяемая в объемном анализе, должна быть тщательно вымыта хромовой смесью, простой водой и несколько раз ополоснута дистиллированной водой. Перед заполнением титрованным раствором бюретки необходимо ополоснуть ее несколько раз небольшими порциями этого раствора. Необходимо следить за тем, чтобы в кончике бюретки не было пузырьков уха.

Анализируемый раствор отбирается пипеткой, которая споласкивается 2 - 3 раза этим же раствором. Титрование обычно ведут в плоскодонных конических колбах на 100 или 250 мл. В колбу помещают отмеренную пипеткой порцию анализируемого раствора, добавляют, если это необходимо, индикатор и ведут титрование, выливая из бюретки рабочий раствор. После прибавления каждой порции раствора жидкость в колбе перемешивают круговыми движениями. При титровании раствор из бюретки не должен выливаться слишком быстро. Вблизи конечной точки титрования раствор из бюретки необходимо приливать особенно осторожно, не более чем по одной капле. Если при титровании наступает момент, когда нельзя быть уверенным, что достигнута конечная точка, то следует записать показание бюретки, прибавить одну каплю рабочего раствора и наблюдать, происходит ли заметное изменение в окраске титруемого раствора.

Обычно при первом титровании устанавливают приблизительный объем титранта. При повторном титровании быстро приливают примерно 90 % титранта, а затем раствор из бюретки прибавляют по каплям, чтобы точно установить момент конца титрования — точку эквивалентности. Затем делают по бюретке точный отсчет объема израсходованного раствора. Анализируемый раствор титруют не менее

трех раз и для расчетов берут среднее значение объема израсходованного титранта.

6.2. Метод нейтрализации, или метод кислотно-основного взаимодействия

Характеристика метода. Метод нейтрализации основан на реакции связывания катионов H^+ кислоты OH^- ионами основания: $H^+ + OH^- = H_2O$. При титровании происходит изменение рН раствора (рис. IV. 1). Величина рН в точке эквивалентности зависит от природы реагирующих веществ и их концентрации.

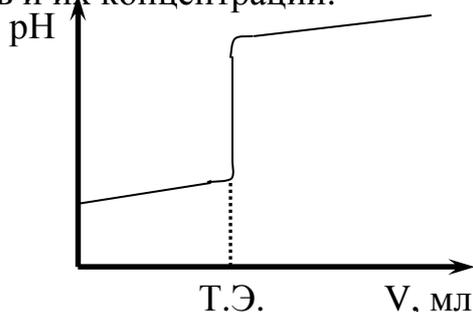


Рис. IV.1. Изменение рН раствора в процессе титрования сильной кислоты сильным основанием

Этим методом определяют содержание кислот, оснований, солей слабых кислот и сильных оснований, солей сильных кислот и слабых оснований.

В процессе нейтрализации не происходит изменение окраски раствора, поэтому в кислотно-основном методе используют индикаторы, с помощью которых устанавливают точку эквивалентности. Кислотно-основные индикаторы — это органические кислоты и основания. Они изменяют свою окраску в зависимости от рН раствора. Молекулярная и ионная формы индикаторов имеют различную окраску. Кроме того, изменение окраски индикатора связано с таутомерией молекул индикатора. Наибольшее применение в методе нейтрализации имеют индикаторы фенолфталеин и метиловый оранжевый.

Индикаторы, используемые в реакции нейтрализации, характеризуются интервалом перехода окраски. *Интервал перехода окраски индикатора* — это область значений рН раствора, в пределах которой данный индикатор меняет свою окраску.

Интервал перехода окраски (ΔpH) рассчитывают по формуле

$$\Delta pH = pK_{инд} \pm 1,$$

где $pK_{инд} = -\lg K_{инд}$ ($K_{инд}$ — константа ионизации индикатора).

Интервал перехода окраски зависит от природы индикатора и его свойств. Чем меньше интервал перехода окраски, тем

ценнее индикатор. Значение рН, при котором заканчивается титрование в присутствии данного индикатора, называется показателем титрования (pT). Изменение окраски происходит, как правило, при равных значениях концентраций молекулярной и ионной форм индикатора, поэтому в таких системах $pT = pK_{инд}$. Например, интервал перехода окраски фенолфталеина при рН раствора 8,2 - 10. Это значит, что в растворах, рН которых меньше 8,2, фенолфталеин бесцветный; при рН раствора 8,2 - 10 раствор приобретает розово-фиолетовую окраску.

Интервал перехода окраски метилового оранжевого при рН раствора 3,1—4,4: если рН раствора меньше 3,1, то метиловый оранжевый окрашен в розовый цвет; если рН раствора больше 3,1 и меньше 4,4, то метиловый оранжевый окрашивается в оранжевый цвет. При рН раствора больше 4,4 метиловый оранжевый приобретает желтый цвет.

При титровании сильной кислоты слабым основанием или слабого основания сильной кислотой титрование следует закончить в кислой среде. В качестве индикатора следует применять лакмус, метиловый оранжевый или метиловый красный, так как они меняют окраску при $pH < 7$.

При титровании слабой кислоты сильным основанием и сильного основания слабой кислотой в качестве индикатора следует применять фенолфталеин, так как он меняет окраску в щелочной среде.

При титровании сильной кислоты сильным основанием или сильного основания сильной кислотой надо применять индикатор, который изменяет окраску при рН 7 (например, нейтральный красный), или любой индикатор, изменяющий окраску в пределах рН от 4 до 10, так как при их использовании ошибка титрования будет порядка 0,125 %, что вполне допустимо. Для точного выбора индикатора рассчитываются кривые титрования.

Лабораторная работа №1

Приготовление 0,1 н. раствора NaOH и определение его титра

Приготовить раствор NaOH точно заданной концентрации путем растворения навески твердой щелочи в воде невозможно. Это объясняется тем, что щелочь "(даже марки ч.д.а. или х.ч.) содержит примеси, а при хранении щелочь дополнительно загрязняется карбонатами, так как реагирует с углекислым газом воздуха. Поэтому для приготовления титрованного раствора предварительно рассчитывается навеска щелочи, необходимая для приготовления определенного объема раствора заданной концентрации. Принимая во

внимание наличие примесей в щелочи, рассчитанную навеску увеличивают на 10 %.

Навеску щелочи (g), необходимую для приготовления раствора, рассчитывают по формуле

$$g = \frac{NVM_f}{1000},$$

где N — нормальная концентрация раствора щелочи, моль экв/л;

V — объем раствора щелочи заданной концентрации, мл;

M_f — молярная масса эквивалента NaOH.

Молярная масса эквивалента NaOH равна его молярной массе:

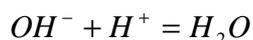
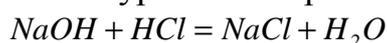
$$M_f = M_{NaOH} = 40 \text{ г/моль.}$$

Реактивы и оборудование: NaOH марки ч.д.а. или х.ч.; 0,1%-ный раствор индикатора метилового оранжевого; 0,1 н. раствор HCl; пипетка вместимостью 10 мл; бюретка вместимостью 25 мл; мерная колба вместимостью 200 мл; воронка; коническая колба вместимостью 250 мл; палочка стеклянная; стакан химический ($V = 200$ мл); фильтр беззольный «синяя лента»; теххимические весы.

ХОД АНАЛИЗА

Навеску щелочи, рассчитанную по формуле (1), увеличивают а 10% и взвешивают на теххимических весах с точностью до 0,1 г. Навеску количественно переносят в стакан и растворяют в Прокипяченной дистиллированной воде. Воду кипятят для освобождения от углекислого газа. Поскольку раствор щелочи содержит карбонат натрия, его удаляют, добавляя при перемешивании 5 мл 10%-ного раствора $BaCl_2$. Через 10 мин раствор фильтруют через беззольный фильтр «синяя лента» в мерную колбу. Осадок а фильтре промывают 2 - 3 раза водой и отбрасывают. Воронку омывают водой из промывалки и вынимают из колбы. Содержимое колбы доводят до метки дистиллированной водой.

С помощью пипетки отбирают аликвотную часть приготовленного раствора щелочи, переносят в коническую колбу, прибавляют 2 - 3 капли раствора метилового оранжевого и титруют одержимое колбы из бюретки 0,1 н. раствором соляной кислоты о перехода желтой окраски раствора в оранжевую. По бюретке делают точный отсчет объема израсходованного раствора. Нейтрализация щелочи кислотой протекает по уравнению реакции:



Титрование аликвотных порций щелочи повторяют несколько раз до получения не менее трех сходимых результатов. Для расчетов берут

среднее значение объема соляной кислоты, израсходованной на титрование порции щелочи.

Полученные и необходимые для расчетов данные (по соляной кислоте) заносятся в лабораторный журнал. Они используются для расчета нормальности (N_{NaOH}), титра (T_{NaOH}) и поправочного коэффициента (K_{NaOH}) раствора щелочи по формулам:

$$N_{\text{NaOH}} = \frac{N_{\text{HCl}} K_{\text{HCl}} V_{\text{HCl}}}{V_{\text{NaOH}}};$$

$$T_{\text{NaOH}} = \frac{N_{\text{NaOH}} M_{f,\text{NaOH}}}{1000};$$

$$K_{\text{NaOH}} = \frac{N_{\text{практ}}}{N_{\text{теор}}}.$$

Контрольные вопросы и задачи

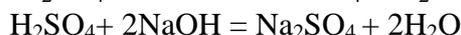
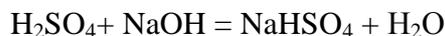
1. На чем основана методика определений в титриметрическом анализе? Назовите необходимые условия проведения титрования.

2. Приведите методы установления точки эквивалентности.

3. Как производится выбор индикатора?

4. Является ли молярная масса эквивалентов веществ (эквивалентная масса) постоянной величиной? От чего зависит ее значение?

5. Определите число эквивалентности и молярную массу эквивалентов H_2SO_4 в реакциях



6. Дайте определение понятия «титр раствора». Рассчитайте титр 1 н. раствора KOH; 0,5 н. раствора HCl.

7. Рассчитайте массовую долю гидроксида натрия в анализируемом образце, если на титрование навески массой 0,2123 г расходуется 21,2 мл 0,2000 н. раствора соляной кислоты.

8. Рассчитайте концентрации ионов H^+ и OH^- в растворе, pH которого равен 2,66.

Лабораторная работа № 2

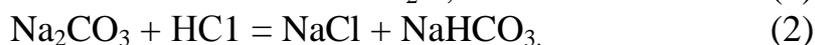
Определение содержания в воде карбонатов щелочных металлов

Водный раствор карбонатов щелочных металлов представляет собой смесь щелочи и карбонатов, растворенных в воде. Щелочь образуется в результате гидролиза карбонатов по уравнению реакции

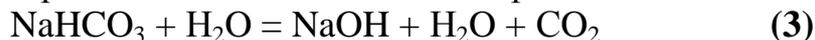


При совместном присутствии щелочи и карбонатов титрование производят соляной кислотой, устанавливая две точки эквивалентности по двум индикаторам: фенолфталеину и метиловому оранжевому.

Сначала кислота нейтрализует щелочь (реакция 1) и половину карбоната натрия (реакция 2), переводя его в гидрокарбонат натрия



В первой точке эквивалентности образуются негидролизующийся хлорид натрия и гидрокарбонат натрия, гидролизующийся в водном растворе с образованием слабощелочной среды:



Поэтому первую точку эквивалентности устанавливают по фенолфталеину, отсчитывая по бюретке объем соляной кислоты, расходуемый на титрование всей щелочи и половины карбонатов (V_1).

Вторая точка эквивалентности соответствует нейтрализации ей щелочи и всего карбоната, так как объем соляной кислоты бюретке отсчитывается от нулевой отметки. При этом гидрокарбонат натрия нейтрализуется до угольной кислоты:



Раствор во второй точке эквивалентности содержит нейтральную соль и насыщен углекислым газом, вследствие чего имеет слабокислую реакцию. Поэтому для фиксирования второй точки эквивалентности используется метиловый оранжевый, изменяющий окраску в кислой среде.

Реактивы и оборудование: 0,1%-ный раствор индикатора метилового оранжевого; 0,1%-ный раствор индикатора фенолфталеина; 0,1 н. раствор HCl; пипетка вместимостью 10 мл; бюретка вместимостью 25 мл; мерная колба вместимостью 100 мл; коническая колба вместимостью 250 мл.

ХОД АНАЛИЗА

Студенту выдается 100 мл раствора, содержащего карбонат натрия и продукты его гидролиза. В коническую колбу для титрования переносят пипеткой точно отмеренный объем анализируемого раствора, добавляют 3 - 4 капли раствора фенолфталеина и титруют из бюретки 0,1 н. раствором соляной кислоты до обесцвечивания раствора. По бюретке отсчитывают точный объем (V_1) соляной кислоты, израсходованный на титрование анализируемого раствора с фенолфталеином.

Затем в эту же колбу прибавляют 2 - 3 капли метилового оранжевого и продолжают медленно титровать раствор соляной кислотой из той же бюретки до изменения окраски раствора из той в оранжевую. Перед титрованием с метиловым оранжевым нельзя доводить объем кислоты в бюретке до нуля! Отсчитывают по бюретке

объем соляной кислоты (V_2), израсходованный на титрование с индикатором метиловым оранжевым.

Анализ выполняют несколько раз до получения сходимых результатов в трех параллельных пробах.

Рассчитывают содержание карбонатов натрия (g_1) и свободной щелочи (g_2) в граммах по формулам:

$$g_1 = \frac{N_{HCl} K_{HCl} \cdot 2(V_2 - V_1) M_{f, Na_2CO_3}}{1000} \cdot \frac{V_k}{V_a},$$

$$g_2 = \frac{N_{HCl} K_{HCl} \cdot (2V_1 - V_2) M_{f, NaOH}}{1000} \cdot \frac{V_k}{V_a},$$

где N_{HCl} — нормальность рабочего раствора соляной кислоты, моль экв/л;

K_{HCl} - поправка к нормальности рабочего раствора соляной кислоты;

V_k - 100 мл — объем раствора, выданный для анализа;

V_a — объем аликвоты, т. е. вместимость пипетки, выданной для анализа, мл;

$M_{f, NaOH}$ — молярная масса эквивалента NaOH, г/моль;

M_{f, Na_2CO_3} — молярная масса эквивалента Na_2CO_3 , г/моль.

Контрольные вопросы и задачи

1. Почему в водном растворе карбоната натрия присутствует щелочь? Какие условия способствуют увеличению содержания щелочи в растворе?

2. С какой целью для титрования применяют в данном анализе два индикатора? В какой среде фиксируется первая точка эквивалентности? Какой индикатор при этом используется? В какой среде фиксируется вторая точка эквивалентности? Какой индикатор при этом используется?

3. Чему равны эквивалентные массы соды при титровании по фенолфталеину и по метиловому оранжевому?

4. Какие химические реакции протекают при титровании анализируемого раствора соляной кислотой?

5. По каким формулам рассчитывают содержание NaOH и Na_2CO_3 ?

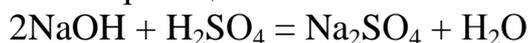
6. Какую навеску соды надо взять для анализа, чтобы на титрование раствора расходовалось 20 мл 0,1 н. раствора соляной кислоты?

7. Рассчитайте массовую долю карбоната натрия в смеси гидроксида и карбоната натрия, если навеска массой 0,7331 г растворена в мерной колбе вместимостью 250 мл. На титрование 25 мл полученного раствора в присутствии метилового оранжевого расходуется 22,25 мл, а в присутствии фенолфталеина — 20,05 мл 0,5 н. раствора соляной кислоты.

Лабораторная работа № 3

Определение содержания H_2SO_4 в технической серной кислоте

Техническая серная кислота содержит 92 - 96 % H_2SO_4 . Определяют массовую долю H_2SO_4 методом прямого титрования щелочью по уравнению реакции



Реактивы и оборудование: 0,1%-ный раствор индикатора метилового оранжевого; 0,1 н. раствор NaOH; бюкс; капельница; воронка; пипетка вместимостью 10 мл; бюретка вместимостью 25 мл; мерная колба вместимостью 100 мл; коническая колба вместимостью 250 мл; промывалка; сушильный шкаф; аналитические весы.

ХОД АНАЛИЗА

Техническая серная кислота наливается в капельницу. Для анализа готовят приблизительно 0,1 н. раствор серной кислоты. Для этого в

бюкс, высушенный до постоянной массы, помещают из капельницы близкое к расчетному количество технической серной кислоты, взвешивают на аналитических весах и затем количественно через воронку переносят в мерную колбу, наполовину заполненную дистиллированной водой. Бюкс и воронку несколько раз ополаскивают из промывалки дистиллированной водой, после чего заполняют мерную колбу дистиллированной водой до метки. Мерную колбу закрывают притертой пробкой и тщательно перемешивают ее содержимое. В коническую колбу для титрования переносят пипеткой точно отмеренный объем анализируемого раствора, добавляют 2 - 3 капли метилового оранжевого и титруют из бюретки 0,1 н. раствором NaOH до изменения окраски из розово-красной в оранжевую.

Анализ выполняют несколько раз до получения сходимых результатов в трех параллельных пробах. Содержание H_2SO_4 (массовая доля H_2SO_4 , в %) в технической серной кислоте рассчитывают по формуле

$$\omega = \frac{N_{NaOH} K_{NaOH} M_f \cdot V_k 100}{1000g V_a},$$

где N_{NaOH} — нормальность рабочего раствора щелочи, моль экв/л;

$K_{ион}$ — поправка к нормальности рабочего раствора щелочи;

V_k — вместимость мерной колбы, мл;

V_a — объем аликвоты, т. е. вместимость пипетки, мл;

M_{f,H_2SO_4} - молярная масса эквивалента H_2SO_4 (49 г/моль);

g — навеска технической серной кислоты, г.

Контрольные вопросы и задачи

1. Почему в мерную колбу сначала наливают дистиллированную воду, а затем количественно переносят серную кислоту?

2. Обоснуйте выбор в качестве индикатора метилового оранжевого. Каков интервал перехода этого индикатора?

3. Какие индикаторы, кроме метилового оранжевого, можно использовать при титровании серной кислоты щелочью? Обоснуйте свой выбор.

4. Вычислите pH раствора серной кислоты, если массовая доля H_2SO_4 составляет 0,25%.

5. Постройте кривую титрования сильной кислоты (H_2SO_4) сильным основанием (NaOH).

6. Титр раствора H_2SO_4 равен 0,0098 г/см³. Вычислите массу H_2SO_4 , содержащуюся в растворе серной кислоты объемом 200 см³.

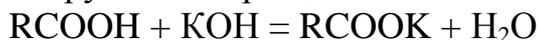
7. Какой объем 0,02 н. раствора H_2SO_4 можно нейтрализовать прибавлением 0,5 л 0,01 н. раствора $Ca(OH)_2$?

Лабораторная работа № 4

Определение кислотного числа органического продукта

Кислотное число (К.Ч.) - это масса гидроксида калия (мг),

необходимая для нейтрализации свободных кислот, содержащихся в 1 г анализируемого образца:



Кислотное число определяют для жиров, масел, смол и других органических продуктов, содержащих примеси кислотного характера, методом прямого титрования раствором гидроксида калия.

Реактивы и оборудование: 0,1%-ный раствор индикатора фенолфталеина; 0,1 н. раствор NaOH; этиловый спирт или смесь этилового спирта и эфира в соотношении 1:1; коническая колба вместимостью 250 мл; обратный холодильник; бюретка вместимостью 25 мл; водяная баня; аналитические весы.

ХОД АНАЛИЗА

Навеску исследуемого вещества массой 1 - 5 г, взятую с точностью до 0,0002 г, помещают в коническую колбу и растворяют в 50 мл смеси этилового спирта и эфира в соотношении 1:1. Для некоторых продуктов в качестве растворителя можно использовать и чистый этиловый спирт. Растворитель предварительно нейтрализуют 0,1 н. раствором KOH (индикатор — фенолфталеин). Если вещество не растворяется при комнатной температуре, то его нагревают в конической колбе, снабженной обратным холодильником, на водяной бане.

К полученному раствору добавляют 4 — 5 капель раствора фенолфталеина и титруют 0,1 н. раствором KOH до появления слабо-розового окрашивания (не исчезающего в течение 30с). Кислотное число (мг KOH/г) вычисляют по формуле

$$K.Ч. = \frac{VT1000}{g},$$

где V — объем 0,1 н. раствора KOH, израсходованный на титрование пробы, мл;

T — титр раствора KOH, г/мл;

g — навеска анализируемого продукта, г.

Контрольные вопросы и задачи

1. Дайте определение понятия «кислотное число». В каких единицах оно измеряется?

2. По какой формуле рассчитывается кислотное число анализируемого образца?

3. В лаборатории отсутствует KOH. Можно ли определить экспериментально кислотное число, используя раствор NaOH? Обоснуйте свой ответ.

4. Рассчитайте теоретическое кислотное число для пропионовой кислоты.

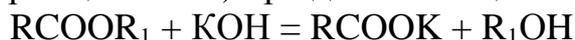
5. Рассчитайте теоретическое кислотное число для смеси муравьиной и уксусной кислот, взятых по массе в соотношении 1:1.

6. Экспериментальное кислотное число смеси муравьиной и уксусной кислот равно 991 мг KOH/г. Рассчитайте массовую долю муравьиной кислоты в смеси.

7. На титрование анализируемого образца массой 2,4870 г. Израсходовано 0,20 мл 0,1 н. раствора КОН. Рассчитайте кислотное число анализируемого образца.

Лабораторная работа № 5 **Определение эфирного числа и числа омыления** **подсолнечного масла**

Количественное определение эфиров основано на их омылении (гидролитическом расщеплении) при действии щелочей



Эфирное число (Э.Ч.) - масса КОН (мг), необходимая для омыления эфиров, содержащихся в 1 г анализируемого образца.

Число омыления (Ч.О.) - масса КОН (мг), необходимая для нейтрализации свободных кислот и омыления эфиров, содержащихся в 1 г анализируемого образца. Число омыления равно сумме кислотного и эфирного чисел. Число омыления определяют для жиров, масел и некоторых других органических продуктов, содержащих сложные эфиры и свободные кислоты.

Реактивы и оборудование: 0,1%-ный раствор индикатора фенолфталеина; 0,5 н. спиртовой раствор NaOH; 0,5 н. раствор HCl; коническая колба вместимостью 250 мл; обратный холодильник; бюретка вместимостью 25 мл; водяная баня; аналитические весы.

ХОД АНАЛИЗА

Для определения числа омыления навеску вещества массой 1 - 2 г, взятую с точностью до 0,0002 г, помещают в коническую колбу вместимостью 250 мл и добавляют 25 мл 0,5 н. спиртового раствора КОН. К колбе присоединяют обратный холодильник и кипятят раствор на водяной бане в течение 1 - 1,5 ч. По окончании нагревания холодильник промывают небольшим количеством дистиллированной воды и снимают с колбы. К раствору добавляют 4 - 5 капель фенолфталеина и титруют 0,5 н. раствором соляной кислоты до обесцвечивания.

Одновременно в тех же условиях нагревают 25 мл 0,5 н. спиртового раствора КОН и титруют 0,5 н. раствором HCl (холостая проба). Число омыления (мг КОН/г) вычисляют по формуле

$$\text{Ч.О.} = \frac{(V_1 - V_2) \cdot T \cdot 1000}{g},$$

где V_1 — объем 0,5 н. раствора HCl, израсходованный на титрование холостой пробы, мл;

V_2 — объем 0,5 н. раствора HCl, израсходованный на титрование анализируемой пробы, мл;

T — титр раствора KOH, г/мл;

g — навеска анализируемого продукта, г.

Контрольные вопросы и задачи

1. Какой метод анализа применяется при определении числа омыления подсолнечного масла? Чем объясняется выбор именно этого метода?

2. Как рассчитывается количество щелочи, необходимое для нейтрализации свободных кислот и омыления триглицеридов подсолнечного масла? Какой избыток щелочи необходим для проведения данного анализа?

3. Дайте определение понятия «холостая проба».

4. С какой целью выполняется холостая проба?

5. Рассчитайте теоретическое эфирное число триолеата глицерина.

6. Экспериментально найденное эфирное число образца, содержащего триолеат глицерина, равно 26 мг KOH/г. Рассчитайте массовую долю триолеата глицерина в образце.

VII. Методы окисления — восстановления (оксидиметрия)

Характеристика методов. Методы окислительно-восстановительного титрования основаны на применении окислительно-восстановительных реакций. Их классифицируют в соответствии с применяемым стандартным раствором (титрантом). В качестве титранта используются растворы окислителей и восстановителей.

Наиболее широкое применение получили методы *перманганометрии*, где используются реакции окисления перманганатом калия; *хроматометрии* — используются реакции окисления дихроматом калия и *иодометрии* — используются реакции окисления элементарным иодом или восстановление иодид-ионами.

Менее широко используются: *цериметрия* (окисление солями четырехвалентного церия), *ванадатометрия* (окисление ванадат-ионами) и *титанометрия* (восстановление солями трехвалентного титана).

В методе окислительно-восстановительного титрования используются только те реакции, которые протекают до конца; образуют продукты определенного химического состава, позволяют точно фиксировать точку эквивалентности. Титрант реагирует только с определяемым компонентом раствора и не вступает в реакции с побочными продуктами, присутствующими в анализируемом растворе.

Окислительно-восстановительное титрование основано на том, что анализируемое вещество может существовать в двух формах — восстановленной (например, Fe^{2+}) и окисленной (Fe^{3+}).

Определенному соотношению этих форм соответствует определенный окислительно-восстановительный потенциал раствора, определяемый уравнением Нернста.

В процессе титрования раствором окислителя восстановленная форма анализируемого вещества переходит в окисленную форму с изменением потенциала системы. В точке эквивалентности анализируемое вещество полностью переходит в окисленную форму и происходит резкое изменение потенциала (рис. IV.2). Такой скачок потенциала свидетельствует о достижении точки эквивалентности.

Реакции должны протекать достаточно быстро и стехиометрично. Наиболее важными факторами, влияющими на скорость реакции, являются: концентрация реагирующих веществ, температура, величина рН раствора; присутствие катализатора. Иногда катализаторы образуются во время самой реакции. Это явление называется автокатализом.

При анализе используется прямое, обратное и заместительное титрование. Точку эквивалентности фиксируют с помощью индикатора, или применяется безиндикаторное титрование.

В качестве индикаторов применяют растворы веществ, которые изменяют свою окраску, реагируя с окислителями или восстановителями. Например, тиоцианат-ионы при титровании железа (III) образуют красного цвета комплексы с Fe^{3+} .

Конечную точку титрования определяют по исчезновению окраски. Раствор крахмала — индикатор на свободный иод, так как он образует сорбционные (комплексные) соединения синего цвета.

В качестве индикаторов можно также использовать вещества, изменяющие свою окраску в зависимости от величины окислительно-восстановительного потенциала (например, дифениламин).

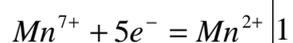
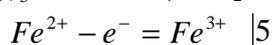
Молярная масса эквивалентов в окислительно-восстановительных реакциях часто отличается от ее значения в реакциях обмена. Молярная масса эквивалентов окислителя или восстановителя зависит от числа отданных или присоединенных молекулой данного вещества электронов.

7.1. Перманганатометрия

В перманганатометрии стандартным раствором является раствор перманганата калия KMnO_4 . Являясь сильным Окислителем,

перманганат калия окисляет многие вещества, причем окисление можно проводить как в кислой, так и в нейтральной или щелочной среде.

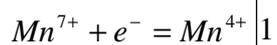
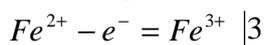
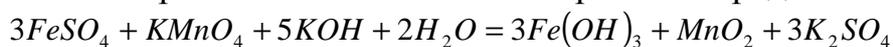
Окисление перманганатом калия в кислой среде:



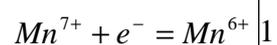
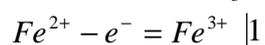
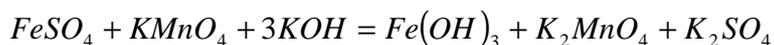
В кислой среде ион марганца присоединяет пять электронов, поэтому молярная масса эквивалента $M_f(KMnO_4) = M(KMnO_4)/5 = 158,04/5 = 31,61$ г/моль.

Ион железа теряет один электрон, поэтому эквивалентная масса $FeSO_4$, равна его молярной массе, т. е. 151,91 г/моль.

Окисление перманганатом калия в нейтральной среде:



В нейтральной среде ион марганца присоединяет три электрона, поэтому молярная масса эквивалента $M_f(KMnO_4) = M(KMnO_4)/3 = 158,04/3 = 52,681$ г/моль. Ион железа теряет один электрон, поэтому эквивалентная масса $FeSO_4$ равна его молярной массе, т. е. 151,91 г/моль. Окисление перманганатом калия в щелочной среде:



В щелочной среде молярная масса эквивалента перманганата калия равна его молярной массе, так как ион марганца присоединяет один электрон; молярная масса эквивалента $FeSO_4$ равна его молярной массе, так как ион железа теряет один электрон.

Окисление перманганатом калия проводят преимущественно в кислой среде, так как окислительная способность перманганата калия в кислой среде значительно выше, чем в нейтральной и щелочной: окислительно-восстановительный потенциал пары MnO_4^-/Mn^{2+} в кислой среде равен 1,51 В, а в нейтральной среде потенциал пары MnO_4^-/MnO_2 равен 0,59 В.

В кислой среде ионы MnO_4^- ; окрашены в красно-фиолетовый цвет и восстанавливаются в почти бесцветные катионы Mn^{2+} , что позволяет, не используя индикатор, установить точку эквивалентности. В качестве

среды практически используется только серная кислота. Азотная кислота не используется, так как является сильным окислителем и сама может окислять вещества - восстановители. Расход перманганата калия на окисление восстановителя при этом уменьшается, и результат анализа будет неверным.

Соляная кислота является по отношению к перманганату калия восстановителем, поэтому она будет в процессе анализа окислиться и расход KMnO_4 будет больше, чем требуется на окисление определяемого компонента.

Метод перманганатометрии используют для определения восстановителей прямым титрованием их растворов стандартным раствором KMnO_4 в присутствии серной кислоты.

Титрование ведут постепенным прибавлением раствора KMnO_4 к подкисленному раствору анализируемого вещества, обладающего свойствами восстановителя. Пока в титруемом растворе имеется восстановитель, прибавленный перманганат калия обесцвечивается. Когда определяемый восстановитель полностью прореагирует, следующая капля раствора KMnO_4 окрасит раствор в розовый цвет. Появление розовой окраски свидетельствует о достижении точки эквивалентности. При титровании раствором KMnO_4 окрашенных растворов появление розовой окраски заметить трудно, поэтому в титруемый раствор добавляют индикатор — дифениламин. В его присутствии раствор при наличии незначительного избытка KMnO_4 окрашивается в синий цвет.

Методом обратного титрования с помощью перманганата калия можно определять окислители. К анализируемому раствору добавляют точно отмеренный объем титрованного раствора восстановителя, а затем избыток восстановителя оттитровывают раствором перманганата калия. Методом обратного титрования определяется также содержание ионов, реагирующих с восстановителем с образованием малорастворимых соединений. Метод замещения также используется в перманганатометрии. Так, например, катион кальция можно определять методом обратного титрования и методом замещения. Для приготовления раствора KMnO_4 используется только свежеперегнанная дистиллированная вода. Рабочий раствор хранят в темной бутылке. Нормальность раствора периодически проверяется. При соблюдении этих условий 0,1 н. растворы перманганата калия устойчивы и концентрация их изменяется очень медленно.

Более разбавленные растворы KMnO_4 значительно менее устойчивы, и их нельзя хранить продолжительное время. Разбавленные

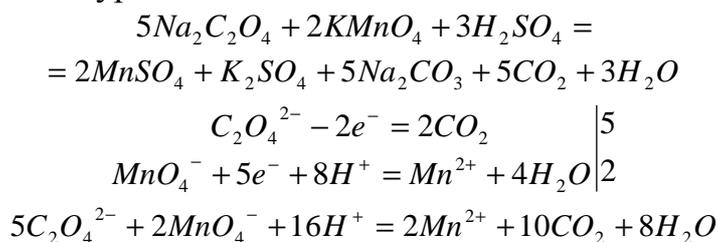
растворы готовят из 0,1 н. раствора непосредственно перед использованием.

Лабораторная работа № 1

Установка титра и нормальности раствора перманганата калия по оксалату натрия

Марганцовокислый калий обычно содержит незначительные количества различных примесей, главной из которых является оксид марганца (IV), образующийся при восстановлении перманганата калия. Концентрация растворов KMnO_4 в процессе хранения медленно изменяется. Поэтому раствор перманганата калия точно заданной концентрации обычно не готовят непосредственно из точной навески. Нормальность раствора устанавливают с помощью щавелевой кислоты или оксалата натрия.

Реакция окисления оксалата натрия ($\text{Na}_2\text{C}_2\text{O}_4$) перманганатом калия протекает по уравнению



Анионы перманганата очень медленно реагируют с оксалат-ионами. Первые капли раствора KMnO_4 при титровании очень медленно обесцвечиваются, а по мере накопления в растворе Mn^{2+} реакция идет значительно быстрее. Это объясняется тем, что перманганат калия быстро реагирует с Mn^{2+} , образуя промежуточные оксиды, которые быстро реагируют со щавелевой кислотой, особенно при нагревании. Реакции, в которых катализаторами выступают продукты реакции (в данном случае ионы Mn^{2+}), называются *автокаталитическими*.

Реактивы и оборудование: анализируемый раствор KMnO_4 (приблизительно 0,1 н.); оксалат натрия; 25%-ный раствор H_2SO_4 ; мерная колба вместимостью 250 мл; пипетки; бюретка вместимостью 25 мл со стеклянным краном; коническая колба вместимостью 250 мл; водяная баня; теххимические весы; аналитические весы.

ХОД АНАЛИЗА

Для установления титра и нормальности раствора KMnO_4 готовится 0,1 н. раствор оксалата натрия. Для этого используется оксалат натрия, полученный перекристаллизацией соли и высушиванием ее при 105 - 110 °С. Точную навеску оксалата натрия массой около 1,65 г растворяют в дистиллированной воде в мерной

колбе вместимостью 250 мл и тщательно перемешивают. В коническую колбу для титрования помещают 10 - 15 мл раствора серной кислоты, пипеткой переносят в колбу аликвотную часть оксалата натрия. Раствор нагревают на водяной бане до 85 - 90 °С. При нагревании раствора на плитке вода испаряется и на стенках колбы на границе раствора с воздухом образуется пленка сухой щавелевой кислоты, которая может разлагаться вследствие перегрева верхней части колбы горячим воздухом.

Раствор перманганата помещают в бюретку и устанавливают уровень на нулевом делении по верхнему мениску. Титрование ведут, добавляя по капле рабочий раствор к горячему раствору оксалата натрия, причем следующую каплю раствора $KMnO_4$ прибавляют лишь после того, как исчезнет окраска от предыдущей капли.

Сначала обесцвечивание идет довольно медленно. Постепенно скорость реакции возрастает (по мере накопления ионов марганца в растворе). Конец титрования определяют по появлению не исчезающей в течение 30 с светло-розовой окраски. По бюретке отсчитывают объем израсходованного перманганата калия и рассчитывают нормальность (N_{KMnO_4}) и титр (T_{KMnO_4}) раствора $KMnO_4$:

$$N_{KMnO_4} = \frac{N_{Na_2C_2O_4} V_{Na_2C_2O_4}}{V_{KMnO_4}},$$

$$T_{KMnO_4} = \frac{N_{KMnO_4} M_{f, KMnO_4}}{1000}.$$

Контрольные вопросы и задачи

1. Какие химические реакции лежат в основе перманганатометрии?
2. Как готовят рабочий раствор перманганата калия?
3. Как определяется нормальность раствора перманганата калия?
4. Дайте определение понятия «автокаталитическая реакция».
5. Какую навеску перманганата калия надо взять для приготовления 250 мл 0,05 н. раствора $KMnO_4$ при титровании в кислой среде?
6. Рассчитайте массу навески щавелевой кислоты, которую необходимо взять для определения методом отдельных навесок концентрации приблизительно 0,05 н. раствора перманганата калия, чтобы на титрование затрачивалось не больше 25 мл этого раствора?
7. На титрование раствора перманганата калия объемом 10 мл израсходовано 6,25 мл 0,05 н. раствора щавелевой кислоты. Рассчитать нормальность раствора перманганата калия, его титр и титр по кислороду.

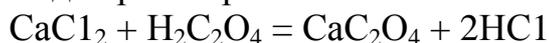
Лабораторная работа №2

Определение оксида кальция методом перманганатометрии

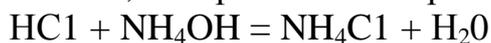
Определяемое вещество (CaO) непосредственно не реагирует с титрантом ($KMnO_4$), поэтому определение проводят методом

косвенного титрования по заместителю $H_2C_2O_4$, обладающему восстановительными свойствами.

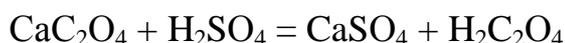
Ионы кальция переводят в раствор, растворяя анализируемую пробу в соляной кислоте. Затем к раствору хлорида кальция прибавляют избыток щавелевой кислоты (или оксалата аммония). Избыток осадителя необходим для уменьшения растворимости CaC_2O_4 . Обычно берут полуторный избыток осадителя. Растворимость оксалата как соли слабой кислоты увеличивается в кислой среде. Границей кислотности, при которой не происходит еще заметного растворения осадка, является $pH = 4$. При $pH < 4$ происходит неполное осаждение оксалата кальция, как осадок растворим в соляной кислоте, выделяющейся в этой реакции



Для того чтобы сдвинуть равновесие реакции вправо и добиться количественного осаждения, свободную кислоту нейтрализуют гидроксидом аммония в присутствии индикатора метилового оранжевого, который меняет красную окраску на желтую при $pH = 4$:

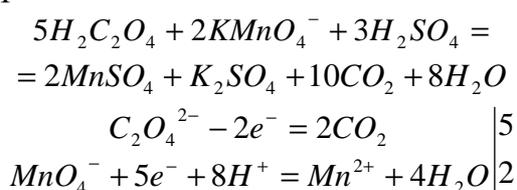


Осадок оксалата кальция отфильтровывают, отмывают от хлорид-ионов (они могут окисляться перманганатом калия) и створяют в серной кислоте



Выделившуюся щавелевую кислоту, количество которой эквивалентно содержанию оксида кальция, титруют раствором MnO_4^- .

При титровании поддерживается температура $75 - 80^\circ C$, как при более низкой температуре скорость реакции взаимодействия оксалат-ионов с ионами MnO_4^- очень низка, особенно начальный период, когда ионов Mn^{2+} в растворе мало



Реактивы и оборудование: 0,1 н. раствор $KMnO_4$; 5%-ный раствор $H_2C_2O_4$; 10%-ный раствор H_2SO_4 ; 5%-ный раствор аммиака; соляная кислота (разбавленная, 1:1); 0,1%-ный раствор метилового оранжевого; 1%-ный раствор $AgNO_3$; фильтр беззольный «синяя лента»; бюретка вместимостью 25 мл; мерная колба вместимостью 250 мл; пипетки; колба коническая вместимостью 250 мл; воронка фильтровальная; стакан термостойкий ($V = 250$ мл); стеклянная палочка; водяная баня; весы аналитические.

ХОД АНАЛИЗА

Навеску известняка массой 2 г, взвешенную на аналитических весах с точностью до 0,0002 г, переносят при помощи минимального

количества дистиллированной воды в мерную колбу вместимостью 250 мл. Туда же небольшими порциями прибавляют разбавленную соляную кислоту до полного растворения осадка. Раствор доводят до метки водой и тщательно перемешивают. Пипеткой отмеряют 25 мл полученного раствора, переносят его в термостойкий стакан, прибавляют 10 мл 5%-ного раствора щавелевой кислоты, 60 - 70 мл дистиллированной воды и две капли метилового оранжевого. Ставят стакан с раствором на водяную баню, нагревают до 70 - 80 °С и добавляют по каплям 5%-ный раствор аммиака до появления желтой окраски.

Раствор с осадком оставляют на водяной бане на 1 - 2 часа. Если осаждение выполнено правильно, то выпадают довольно крупные кристаллы оксалата кальция и раствор над осадком становится прозрачным. Выпавший осадок отфильтровывают через беззольный фильтр «синяя лента» (фильтрование проводят способом декантации) и промывают холодной дистиллированной водой до отрицательной реакции промывных вод на ион Cl^- (проба с AgNO_3). ПР оксалата кальция в воде равно $2 \cdot 10^{-9}$, поэтому промывать осадок надо малыми порциями воды.

Фильтрат и промывную жидкость отбрасывают, а воронку с осадком на фильтре помещают в тот же стакан, где проводилось осаждение. Осадок на фильтре растворяют в горячей 10%-ной H_2SO_4 (конус фильтра прокалывают стеклянной палочкой), после чего промывают фильтр горячей дистиллированной водой.

Содержимое стакана перемешивают, нагревают до 80°С и титруют 0,1 н. раствором KMnO_4 до появления устойчивой розовой окраски раствора. Титрование ведут медленно, по каплям.

Массовую долю оксида кальция (ω_{CaO}) рассчитывают по формуле

$$\omega_{\text{CaO}} = \frac{N_{\text{KMnO}_4} K_{\text{KMnO}_4} V_{\text{KMnO}_4} M_f V_k}{1000g V_a}$$

где N_{KMnO_4} — нормальность рабочего раствора KMnO_4 , моль экв/л;

K_{KMnO_4} поправка к нормальности рабочего раствора KMnO_4 ;

V_{KMnO_4} - объем рабочего раствора KMnO_4 , израсходованный на титрование щавелевой кислоты, содержащейся в объеме аликвоты;

M_f — молярная масса эквивалента CaO , г/моль;

V_k — вместимость мерной колбы, мл;

K , — объем аликвоты, мл;

g — навеска вещества, взятого на анализ, г.

Контрольные вопросы и задачи

1. Как определяют точку эквивалентности в перманганатометрии?
2. Какие реакции лежат в основе определения оксида кальция методом перманганатометрии?

3. С какой целью при осаждении оксалата кальция добавляется раствор аммиака?

4. Вычислите редокс-потенциал в точке эквивалентности при титровании щавелевой кислоты перманганатом калия в кислой среде.

5. Можно ли для растворения осадка оксалата кальция перед определением по перманганатометрическим методом взять соляную или азотную кислоту вместо серной? Ответ обоснуйте.

6. На титрование раствора щавелевой кислоты израсходовано 20,15 мл раствора перманганата калия с титром по щавелевой кислоте, равным 0,003320 г/мл. Рассчитайте массу щавелевой кислоты.

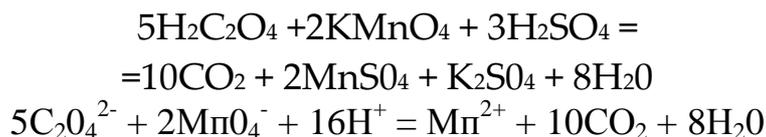
7. Навеску известняка массой 0,2041 г растворили в соляной кислоте и осадили кальций, израсходовав 50 мл 0,1 н. раствора щавелевой кислоты. Осадок оксалата кальция отфильтровали. На титрование фильтрата израсходовали 26,50 мл 0,05 н. раствора KMnO_4 . Рассчитайте массовую долю кальция в анализируемом известняке.

Лабораторная работа №3 **Определение перманганатной окисляемости воды** **природного водоема**

Перманганатная окисляемость воды является важной характеристикой питьевых вод, а также вод рек, защищенных от попадания промышленных сточных вод, поскольку при загрязнении последними перманганатная окисляемость не соответствует полному содержанию органических примесей в воде. Окисление проводят раствором KMnO_4 в кислой среде



Перманганат калия добавляют к анализируемой воде в избытке. Избыток перманганата калия взаимодействует с вводимой в раствор щавелевой кислотой по уравнению реакции



Щавелевую кислоту, не вступившую в реакцию, оттитровывают перманганатом калия.

Реактивы и оборудование: 40%-ный раствор H_2SO_4 ; 0,01 н. раствор KMnO_4 ; 0,01 н. раствор щавелевой кислоты; пипетка; бюретка вместимостью 250 мл; коническая колба вместимостью 250 мл; электроплитка.

ХОД АНАЛИЗА

100 мл исследуемой воды отмеряют пипеткой, вносят в коническую колбу вместимостью 250 мл, добавляют 5 мл раствора серной кислоты, приливают 10 мл 0,01 н. раствора перманганата калия

и, накрыв колбу часовым стеклом, нагревают смесь до кипения. Смесь кипятят в течение 10 мин (время кипячения установлено ГОСТом). Часть прибавленного перманганата калия расходуется при кипячении на окисление органических примесей воды. Окраска раствора светлеет. Если раствор полностью обесцветился, следовательно, количество добавленного раствора перманганата калия было недостаточным. Опыт следует повторить, увеличив объем вносимого в анализируемую воду перманганата калия. Колбу снимают с электроплитки, вносят в нее точно 10 мл 0,01 н. раствора щавелевой кислоты и смесь хорошо взбалтывают. Раствор обесцвечивается, так как щавелевая кислота взаимодействует с избытком перманганата калия, не израсходованного на окисление органических примесей воды. Обесцвеченный горячий раствор титруют 0,01 н. раствором перманганата калия до появления устойчивой светло-розовой окраски.

Таким образом, раствор перманганата калия прибавлялся к исследуемой воде дважды — в начале и в конце опыта, когда раствор KMnO_4 выступал в качестве титранта щавелевой кислоты. Поэтому в холостом опыте определяется количество раствора перманганата калия, необходимого для окисления 10 мл 0,01 н. раствора щавелевой кислоты. Для этого нагревают до кипения 100 мл дистиллированной воды, подкисляют 5 мл серной кислоты, снимают колбу с нагревательного прибора, добавляют 10 мл 0,01 н. раствора щавелевой кислоты и титруют раствором перманганата калия до появления светло-розовой окраски.

Перманганатную окисляемость воды x (мг O_2 на 1 л H_2O) рассчитывают по формуле

$$x = \frac{(V_1 - V)N \cdot 8 \cdot 1000}{V_2},$$

Где V_1 — общий объем 0,01 н. раствора перманганата калия, добавленного в пробу воды при определении, мл;

V — объем 0,01 н. створа перманганата калия, израсходованный на окисление мл 0,01 н. раствора щавелевой, мл;

N — нормальность раствора перманганата калия, моль экв/л;

V_2 — объем исследуемой воды, взятый для определения, мл;

8 — молярная масса эквивалента кислорода, г/моль.

Контрольные вопросы и задачи

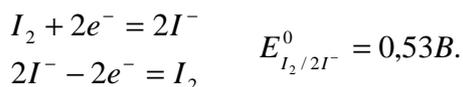
1. Дайте определение понятия «перманганатная окисляемость».
2. Приведите примеры органических веществ, которые легко окисляются раствором KMnO_4 . Составьте уравнения реакций окисления этих веществ перманганатом калия в кислой среде.
3. Приведите примеры органических веществ, которые не окисляются раствором KMnO_4 .
4. С какой целью проводят холостой опыт?
5. Почему титрование раствором KMnO_4 надо проводить очень медленно в начале процесса?

6. Рассчитайте теоретическую перманганатную окисляемость этилового спирта.

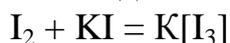
7. Известно, что в растворе содержится одно легко окисляющееся органическое вещество, например этанол. Можно ли рассчитать его массовую долю в растворе, если экспериментально определена перманганатная окисляемость?

7.2. Иодометрия

В основе метода иодометрии лежит реакция восстановления, а до иодид-ионов и окисления иодид-ионов в иод:



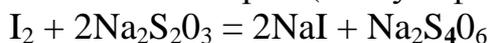
Значение окислительного потенциала (E_0) занимает промежуточное положение между значениями потенциала для сильных окислителей и сильных восстановителей, поэтому методом иодометрии ведут определение как восстановителей, так и окислителей. Основным рабочим раствором в иодометрии служит раствор иода. Поскольку иод мало растворим в воде, его растворяют в 10 - 15%-ном растворе иодида калия. При этом образуется комплексное соединение, легко диссоциирующее с образованием иода:



При титровании комплексным соединением раствора, содержащего восстановитель, иод восстанавливается в иодид-ионы. В точке эквивалентности, когда все анализируемое вещество прореагировало с иодом, следующая капля раствора иода вызовет изменение окраски индикатора — крахмала — в синий цвет.

Титрование иодом можно вести как в кислой, так и в нейтральной или щелочной среде в зависимости от восстановителя.

Если иодометрическая реакция протекает с малой скоростью, то определение ведут методом обратного титрования. К анализируемому раствору добавляют избыток раствора иода, выдерживают раствор некоторое время в темном месте, а затем оттитровывают избыток иода раствором серноватистокислового натрия (тиосульфата натрия):



При титровании иода раствором тиосульфата индикатор — крахмал — прибавляется в самом конце титрования, когда раствор приобретает соломенно-желтую окраску, т. е. иода остается очень мало. Это объясняется тем, что крахмал может частично восстанавливать некоторые окислители, которые определяют иодометрически. Крахмал применяется как индикатор только при титровании холодных растворов, так как чувствительность иодокрахмальной реакции значительно понижается с увеличением температуры.

При анализе окислителей применяется метод обратного титрования с использованием иодида калия, который добавляется в избытке. Раствор выдерживается в темном месте.

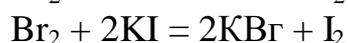
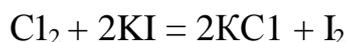
При этом протекает окисление иодид-ионов в иод, который образуется в количестве, эквивалентном количеству анализируемого окислителя. Выделившийся иод оттитровывают.

Лабораторная работа №1

Приготовление 0,1 н. раствора иода и установление его титра

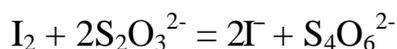
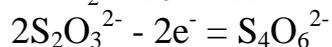
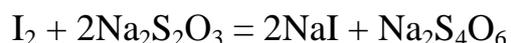
Реакции иода с различными восстановителями обладают высокой чувствительностью, поэтому обычно применяют 0,02, 0,05 ,1 н. растворы.

Кристаллический иод загрязнен различными примесями, поэтому для приготовления рабочего раствора иода его предварительно очищают возгонкой. Для очистки иода растирают его кристаллы с небольшим количеством KI и CaO, чтобы удалить меси хлора и брома. Хлор и бром в результате этой операции ходят в нелетучие соединения KCl и KBr:



Смесь кристаллического иода с KI и CaO подвергают возгонке. Возогнанный иод сохраняют в эксикаторе.

Для приготовления рабочего раствора иода можно использовать не возогнанный препарат. В этом случае нормальность раствора иода можно установить по серноватистокиислому натрию (тиосульфату натрия, $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$). Реакция между иодом и тиосульфатом натрия происходит по уравнению



Иод очень плохо растворим в воде, поэтому для приготовления рабочего раствора иода пользуются раствором KI. Иодида калия берется в три раза больше, чем иода. Иод растворяют в центрированном растворе KI, так как он быстро растворяется и летучесть его в растворе значительно меньше, чем в твердом виде. Затем раствор разбавляется водой.

Реактивы и оборудование: кристаллический иод; 0,1 н. раствор тиосульфата натрия; пипетка; бюретка вместимостью 25 мл; мерная колба вместимостью 100 мл; коническая

колба вместимостью 250 мл; бюксы; ступка с пестиком; стакан ($V = 200$ мл); часовое стекло; шпатель; теххимические весы; аналитические весы; электроплитка.

ХОД АНАЛИЗА

1. *Приготовление 0,1 н. рабочего раствора иода из кристаллического иода, очищенного методом возгонки.* 2 г кристаллического иода взвешивают на теххимических весах, добавляют на кончике ножа KI и CaO. Смесь помещают в ступку, тщательно перетирают, а затем переносят в стакан, накрытый сверху часовым стеклом. Стакан ставят на электроплитку и нагревают. Чистый иод, который конденсируется на холодной поверхности часового стекла, снимают шпателем, помещают в бюкс и ставят в эксикатор.

KI, взятый в трехкратном количестве по отношению к рассчитанному количеству иода, помещают в бюкс и растворяют в небольшом количестве воды. Закрывают бюкс крышкой и взвешивают на аналитических весах. Отвешивают на технических весах (на часовом стекле) рассчитанное количество возогнанного иода и, приоткрыв крышку, переносят навеску в бюкс с концентрированным раствором иодида калия. Бюкс закрывают крышкой, взбалтывают его содержимое для растворения кристаллов иода и снова взвешивают на аналитических весах. Точную навеску иода находят по разнице двух взвешиваний на аналитических весах. Раствор иода в иодиде калия количественно переносят в мерную колбу, тщательно промывают бюкс дистиллированной водой и доводят объем до метки.

Нормальность раствора иода (N_{I_2}) находят по формуле

$$N_{I_2} = \frac{g \cdot 1000}{M_f \cdot V},$$

где g — навеска иода, г;

M_f — молярная масса эквивалента иода, г/моль;

V — объем раствора иода, мл;

2. *Приготовление 0,1 н. рабочего раствора иода из не возогнанного иода.* 0,1 н. рабочий раствор иода готовится по вышеприведенной методике, но кристаллический иод не подвергают предварительной возгонке. Рассчитанное количество иода взвешивают не на аналитических, а на теххимических весах.

После перенесения раствора иода в иодиде калия в мерную колбу ее закрывают притертой пробкой и тщательно перемешивают содержимое. В коническую колбу для титрования переносят пипеткой точно отмеренный объем раствора и титруют раствором тиосульфата натрия до соломенно-желтого цвета. Добавляют 1 мл раствора крахмала и продолжают титрование до обесцвечивания раствора.

Нормальность раствора иода (N_{I_2}) рассчитывают по формуле

$$N_{I_2} = \frac{N_{Na_2S_2O_3} V_{Na_2S_2O_3}}{V_{I_2}}$$

где $N_{Na_2S_2O_3}$ — нормальность раствора тиосульфата натрия, моль экв/л;
 $V_{Na_2S_2O_3}$ — объем раствора тиосульфата натрия, израсходованный на титрование, мл;
 V_{I_2} — объем раствора иода, взятый на титрование, мл.

Контрольные вопросы и задачи

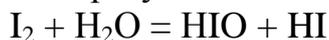
1. Какие реакции лежат в основе иодометрии? Какие рабочие растворы используют в иодометрии?
2. Как определяют точку эквивалентности? Какое вещество служит индикатором?
3. Как готовят рабочий раствор иода? Как устанавливают его титр? Как устанавливают титр тиосульфата натрия?
4. Назовите особенности приготовления стандартного раствора тиосульфата натрия и условия его хранения.
5. Рассчитайте константу равновесия реакции перманганата калия и иодида калия в кислой среде.
6. Какую массу $Na_2S_2O_3 \cdot 5H_2O$ следует взять для приготовления 250,0 мл 0,02 н. раствора ($f_{экр, Na_2S_2O_3} = 1$).
7. Навеска кристаллического иода 1,2287 г, очищенного возгонкой, раствора в колбе вместимостью 250 мл. Рассчитайте нормальную концентрацию раствора и его титр по тиосульфату натрия.

Лабораторная работа №2

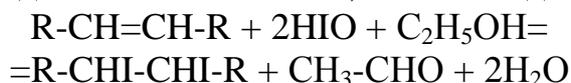
Определение йодного числа подсолнечного масла

Йодное число (И.Ч.) показывает, какая масса (г) галогена в пересчете на иод может присоединиться к 100 г данного вещества. Определение йодного числа основано на том, что ненасыщенные соединения алифатического ряда легко присоединяют по месту разрыва двойной связи молекулу галогена. При этом хлор и бром частично вступают в реакцию замещения. Иод вступает в реакцию присоединения очень медленно. Поэтому для определения двойных связей в непредельных соединениях применяют смесь галогенов: хлор — иод, бром — иод или иодноватистую кислоту.

Иод, реагируя с водой, образует иодноватистую кислоту.



Так как иод плохо растворяется в воде, обычно для получения иодноватистой кислоты используют его спиртовой раствор, которому приливают дистиллированную воду. Иодноватистая кислота реагирует с непредельными соединениями активнее, чем свободный иод:



Спиртовой раствор иода прибавляют в избытке, который затем оттитровывают раствором тиосульфата натрия. По количеству иода, затраченного на иодирование, вычисляют содержание неопределяемого соединения.

Реактивы и оборудование: спирто-эфирная смесь (1:1); 0,2 н. спиртовой раствор иода; 0,1 н. раствор тиосульфата натрия; 1%-ный раствор крахмала; пипетка; бюретка вместимостью 25 мл; стеклянная или резиновая пробка; коническая ба вместимостью 500 мл; аналитические весы.

ХОД АНАЛИЗА

Навеску подсолнечного масла массой 0,2 г, взятую с точностью до 0,0002 г, помещают в сухую коническую колбу с притертой стеклянной или хорошо подогнанной резиновой пробкой.

В колбу вносят 10 мл спирто-эфирной смеси и перемешивают до полного растворения масла. После растворения масла добавляют 20 мл 0,2 н. спиртового раствора иода, перемешивают и быстро вливают 250 мл дистиллированной воды. Колбу плотно закрывают пробкой и, придерживая ее рукой, энергично встряхивают. Затем сразу же титруют избыточный иод 0,1 н. раствором тиосульфата натрия. Первые 10 - 15 мл тиосульфата приливают быстро, а затем с обычной для тиосульфата скоростью. При достижении соломенно-желтой окраски раствора прибавляют 1 - 2 мл 1%-ного раствора крахмала и титруют при энергичном перемешивании до полного исчезновения синей окраски.

Параллельно ставят контрольный (холостой) опыт с теми же активными и в тех же условиях, что и основной опыт, но без подсолнечного масла. Йодное число (И.Ч., г_{1/2}/100 г) подсолнечного масла рассчитывают по формуле

$$\text{И.Ч.} = \frac{(V_1 - V_2)K \cdot 0,01269 \cdot 100}{g},$$

где V_1 — объем 0,1 н. раствора тиосульфата натрия, израсходованный на титрование контрольного опыта, мл;

V_2 — объем 0,1 н. раствора тиосульфата натрия, израсходованный на титрование опыта с навеской подсолнечного масла, мл;

K — поправочный коэффициент к 0,1 н. раствору тиосульфата натрия;

0,01269 — масса иода, соответствующая 1 мл точно 0,1 н. раствора тиосульфата натрия, г;

100 — пересчет результатов опыта на 100 г подсолнечного масла;

g — навеска подсолнечного масла, г

Контрольные вопросы и задачи

1. Дайте определение понятия «йодное число». Что характеризует йодное число?

2. Какие реакции лежат в основе метода определения йодного числа?

3. По какой формуле рассчитывается йодное число?

4. Почему при определении йодного числа подсолнечного масла используется спиртовой, а не водный раствор иода?

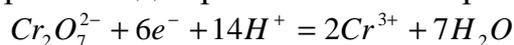
5. С какой целью при определении йодного числа подсолнечного масла проводится контрольный (холостой) опыт?

6. Рассчитайте теоретическое йодное число триглицерида, в состав которого входят остатки только олеиновой кислоты.

7. Экспериментально найденное йодное число пробы равно 34,50 г 1/100 г. Определите массовую долю триглицерида в пробе, если в состав триглицерида входят остатки только олеиновой кислоты.

7.3. Хроматометрия

В основе метода лежит реакция окисления анализируемого вещества титрованным раствором дихромата калия ($K_2Cr_2O_7$), который восстанавливается при этом до трехвалентного хрома:



$$E_{Cr_2O_7^{2-}/2Cr^{3+}} = +1,36V.$$

Анализ ведут методом прямого титрования, используя в качестве индикатора дифениламин, окрашивающий раствор в синий цвет при незначительном избытке дихромата калия. Титрование дихроматом калия можно проводить в среде соляной или концентрированной фосфорной кислоты.

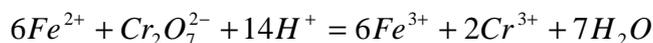
Достоинством метода является то, что рабочий раствор можно приготовить по точной навеске, поскольку $K_2Cr_2O_7$ очень устойчив.

Механизм реакций с участием $Cr_2O_7^{2-}$ очень сложен. Скорость реакций зависит от многих факторов. Замедленность некоторых реакций является причиной проведения дихроматометрии методом обратного титрования. Раствор определяемого вещества кипятят с избытком $K_2Cr_2O_7$, а избыток оттитровывают солью Мора.

Лабораторная работа №1

Определение содержания железа (II) дихроматом калия

Определение железа (II) хроматометрическим методом основано на прямом титровании ионов железа (II) стандартным раствором дихромата в сернокислой или солянокислой среде в присутствии фосфорной кислоты:

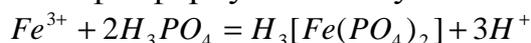


$$E_{Fe^{3+}/Fe^{2+}}^0 = +0,77V.$$

В качестве индикатора применяют дифениламин, который окисляется избытком $K_2Cr_2O_7$ с образованием окрашенных в буро-фиолетовый цвет продуктов. Основным условием применения дифениламина является сильноокислая среда.

Окислительный потенциал железа (III) при переходе в железо (II) близок к потенциалу перехода дифениламина ($E_{Инд} = 0,76 V$). Поэтому дифениламин частично окисляется ионами трехвалентного железа, и

окраска дифениламина возникает еще до точки эквивалентности, т. е. когда дихромат калия еще не был добавлен к титруемому раствору в избытке. Для связывания ионов железа (III) в комплекс к раствору перед титрованием приливают фосфорную кислоту:



Реактивы и оборудование: 2 н. раствор серной кислоты; фосфорная кислота, концентрированная; 0,1 н. раствор дихромата калия; индикатор — дифениламин; мерная колба вместимостью 100 мл; пипетка; коническая колба вместимостью 250 мл; бюретка вместимостью 25 мл; аналитические весы.

ХОД АНАЛИЗА

Рассчитанную навеску соли железа (II) количественно переносят в мерную колбу и растворяют в 40 мл воды, к которой добавлено 40 мл 2 н. раствора H_2SO_4 и 20 мл концентрированной фосфорной кислоты. Содержимое колбы тщательно перемешивают (раствор при этом нагревается), охлаждают до комнатной температуры и затем доводят фосфорной кислотой или дистиллированной водой до метки.

Пипеткой отмеряют 10 мл раствора, переносят в коническую колбу, добавляют индикатор и титруют 0,1 н. раствором дихромата калия до изменения окраски индикатора. Массовую долю (ω) железа (II) в навеске рассчитывают по формуле

$$\omega = \frac{NKM_f}{1000g},$$

где N — нормальность раствора дихромата калия, моль экв/л;

K — поправка к нормальности раствора дихромата калия;

M_f — молярная масса эквивалента железа, г/моль; g — навеска, г.

Контрольные вопросы и задачи

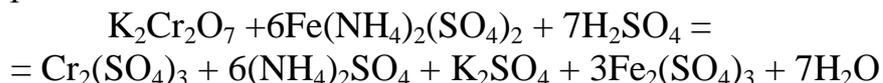
- 1.Какая реакция лежит в основе хроматометрии?
- 2.С какой целью в мерную колбу с солью железа (II) добавляется концентрированная фосфорная кислота?
- 3.Какие редокс-индикаторы используются в хроматометрии?
- 4.Какие продукты образует дифениламин при окислении? Как они окрашены?
- 5.Какую навеску дихромата калия надо взять для приготовления 500 мл 0,1 н. раствора?
- 6.Рассчитайте нормальность раствора дихромата калия, если его титр по железу равен 0,001648 г/мл.
- 7.Рассчитайте значение потенциала в точке эквивалентности при дихроматометрическом титровании железа (II).

Лабораторная работа №2

Определение ХПК воды природного водоема методом хроматометрии

ХПК (химическое потребление кислорода), или дихроматная окисляемость, — важнейший показатель качества воды. ХПК характеризует степень загрязнения воды органическими примесями, в том числе трудно окисляемыми. Определение ХПК проводят окислением примесей исследуемой воды дихроматом калия, который восстанавливается до солей хрома (III).

Для определения концентрации дихромата калия в растворе используют соль Мора $\text{Fe}(\text{NH}_4)_2(\text{SO}_4)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$. Процесс протекает по уравнению реакции



Зная концентрации дихромата калия до и после окисления, можно рассчитать, сколько дихромата калия (в пересчете на кислород) израсходовано на окисление примесей воды.

Реактивы и оборудование: 0,25 н. раствор $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$. сульфат ртути (II); сульфат ребра; концентрированная серная кислота; концентрированная фосфорная кислота; 0,25 н. раствор соли Мора; 1%-ный раствор дифениламина в концентрированной серной кислоте; пипетки; бюретка; коническая колба вместимостью 200 мл.

ХОД АНАЛИЗА

В коническую колбу вносят пипеткой 10 мл исследуемой воды, приливают пипеткой 5 мл 0,25 н. раствора $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ прибавляют 1 г сульфата ртути (II) для связывания ионов хлора и 0,4 г сульфата серебра (катализатор процесса окисления). Затем доливают 30 мл концентрированной серной кислоты (раствор вследствие добавления концентрированной H_2SO_4 нагревается), смесь выдерживают в течение 2 мин, затем раствор охлаждают, прибавляют 3 - 4 капли 1%-ного раствора дифениламина в концентрированной серной кислоте, 5 мл концентрированной фосфорной кислоты и титруют смесь 0,25 н. раствором соли Мора до изменения окраски индикатора. В аналогичных условиях проводят титрование 5 мл 0,25 н. раствора $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ раствором соли Мора (глухой опыт).

Дихроматную окисляемость воды рассчитывают по формуле

$$x = \frac{(V_1 - V_2)N \cdot 8 \cdot 1000}{V},$$

где x — химическая потребляемость кислорода, мг O_2 на 1 л воды;

V_1 — объем раствора соли Мора, израсходованный на титрование 5 мл 0,25 н. раствора $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ (в глухом опыте), мл;

V_2 — объем раствора соли Мора, израсходованный на титрование пробы исследуемой воды, мл;

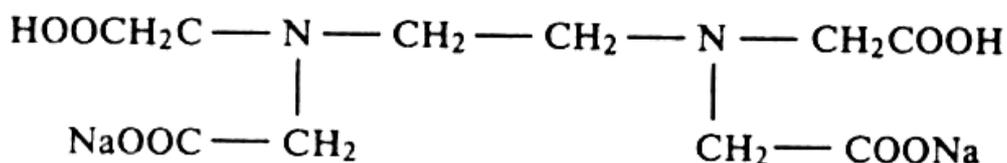
N — нормальность раствора соли Мора, моль экв/л;
 K — объем исследуемой воды, взятый для определения ХПК, мл;
 8 — молярная масса эквивалента кислорода, г/моль.

Контрольные вопросы и задачи

1. Дайте определение понятия «химическое потребление кислорода», или «дихроматная окисляемость» воды.
2. Какой метод титрования используется при определении дихроматной окисляемости воды?
3. Какова роль серной кислоты при определении дихроматной окисляемости воды?
4. Составьте уравнение реакции между дихроматом калия и солью Мора.
5. С какой целью проводится холостой опыт?
6. До какого объема следует разбавить 100 мл 0,1 н. раствора дихромата калия ($f_{\text{экв}} = 1/6$), чтобы получить раствор с $T_{K_2Cr_2O_7} = 0,002746$ г/мл?
7. Рассчитайте теоретическую дихроматную окисляемость воды (мг O_2 на 1 л воды), содержащей в качестве примеси 0,1% этилового спирта.

VIII. Комплексонометрия

Метод комплексонометрии основан на реакции образования прочных комплексных соединений ионов металлов с комплексообразующими органическими реактивами (комплексонами). Наибольшее значение из комплексонов имеет этилендиаминтетрауксусная кислота (ЭДТА):



ЭДТА — четырехосновная кислота. Ступенчатые константы ее диссоциации отвечают значениям pK : 2,0; 2,7; 6,2; 10,3. Произведение констант диссоциации характеризуется значением $pK_{\text{общ}} = 21,2$. Образую комплекс с ЭДТА, катион металла замещает водородные атомы карбоксильных групп, поэтому pH раствора имеет большое значение при титровании ЭДТА.

Прочность комплексов металлов с ЭДТА выражается константой диссоциации (константой устойчивости):

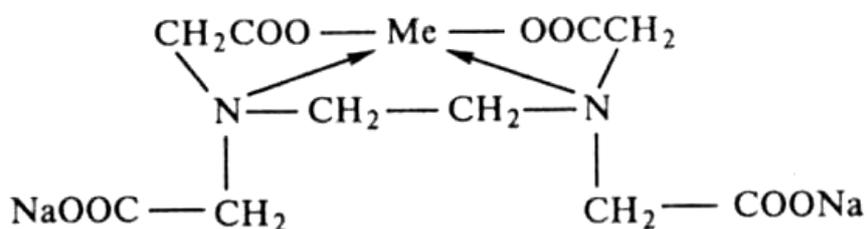
$$\beta = \frac{[Me^{n+}][Y^{4-}]}{[MeY^{n-4}]},$$

где Y^{4-} — анион ЭДТА

Для некоторых металлов $\lg\beta$ комплексов имеют следующие значения: магний - 8,7; кальций - 10,7; алюминий - 16,1; цинк — 16,5; железо (III) — 25,1.

ЭДТА плохо растворима в воде, поэтому обычно в аналитической практике используют ее кислую динатриевую соль, которую называют комплексоном (III) или трилоном Б.

Трилон Б образует прочные растворимые в воде комплексные соединения с катионами металлов, которые замещают водород в карбоксильных группах и связываются донорно-акцепторной связью с атомами азота:



В комплексонометрии используют методы прямого, обратного и заместительного титрования. Наиболее часто используют прямое титрование: большинство металлов можно определить прямым титрованием раствором ЭДТА.

Обратное титрование, основанное на добавлении избыточного количества ЭДТА и последующем определении избытка, применяется в тех случаях, когда образование комплекса с ЭДТА происходит медленно или нет подходящего металлоиндикатора для определения конечной точки титрования.

Метод заместительного титрования применяют для определения ионов, не образующих устойчивых комплексов с ЭДТА. Методом прямого комплексонометрического титрования анализ проводится при определенном значении pH. В кислой среде проводят анализ ограниченного числа катионов, например алюминия и железа (III). В кислой среде эти катионы образуют с комплексонами прочные комплексные соединения. Большинство катионов в кислой среде образуют очень неустойчивые комплексные соединения. Поэтому титрование растворов определяемых катионов проводят, как правило, в щелочной среде (pH 8 - 13). Для обеспечения щелочной среды используют растворы щелочей или буферные растворы (например, аммонийный буферный раствор — $\text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O} + \text{NH}_4\text{Cl}$).

В методе комплексонометрии при титровании точку эквивалентности устанавливают с помощью металлоиндикаторов.

Металлоиндикаторы — это органические вещества, образующие с определяемыми катионами металлов растворимые в воде окрашенные комплексные соединения.

Многие металлоиндикаторы имеют характерную окраску. В качестве окрашенных металлоиндикаторов в комплексонометрическом методе применяют эриохром черный Т (синяя окраска), кислотный хром темно-синий, мурексид (темно-красная окраска) и др.

Некоторые металлоиндикаторы сами не имеют окраски, но образуют с ионами металлов окрашенные комплексы. Примерами неокрашенных металлоиндикаторов служат салициловая, сульфосалициловая и гидроксамовые кислоты.

Комплексные соединения катионов с металлоиндикаторами менее прочные, чем внутрикомплексные соединения, образуемые катионами металлов с комплексонами. При титровании неустойчивое комплексное соединение определяемого катиона металла с металлоиндикатором полностью разрушается и металлоиндикатор выделяется в свободном виде, цвет которого отличается от цвета комплексного соединения индикатора с определяемым катионом.

Например, если к анализируемому раствору, содержащему ионы магния, добавить эриохром черный Т, раствор окрашивается в винно-красный цвет, так как образуется комплекс эриохрома с магнием. В процессе титрования раствора трилоном Б комплекс эриохрома с магнием разрушается и ионы магния связываются в более прочный бесцветный комплекс с трилоном Б. Индикатор выделяется в свободной форме синего цвета. В точке эквивалентности весь магний связан трилоном Б.

Лабораторная работа №1

Комплексонометрическое определение жесткости воды

Вода природных источников содержит ряд катионов (Ca^{2+} , Mg^{2+} , Fe^{2+} , Fe^{3+} , Zn^{2+} и др.), способных образовывать достаточно прочные внутрикомплексные соединения с трилоном Б. 1 моль эквивалента трилона Б всегда связывает 1 моль эквивалента металла, независимо от степени его окисления.

Комплексные соединения (комплексонаты), образуемые трилоном Б с катионами, присутствующими в воде, имеют различную прочность, количественно выражаемую величиной константы нестойкости. Константа нестойкости (А) - это константа диссоциации комплексоната, и чем меньше ее величина, тем устойчивее комплекс. Удобнее прочность комплексных соединений выразить величиной, равной отрицательному логарифму константы нестойкости (рК).

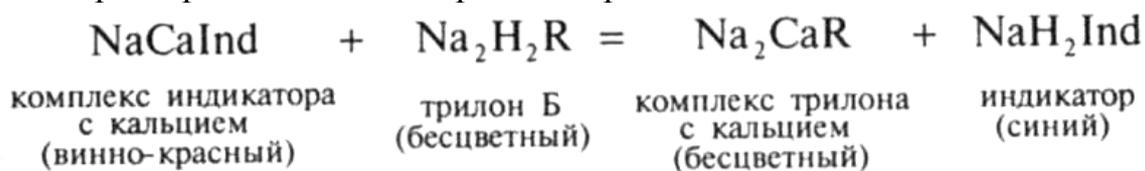
При определении одного из катионов, присутствующих в воде, необходимо обязательно учитывать значения pK комплексонов сопутствующих катионов, так как если значения pK комплексонов сопутствующих катионов будут больше pK комплексоната определяемого катиона, то эти катионы будут мешать при титровании раствора трилоном Б. Катионы, мешающие определению анализируемого катиона, должны быть удалены из воды (обычно осаждением) или маскированы переводом в бесцветные устойчивые комплексы.

Жесткость воды обычно выражают числом ммоль эквивалентов кальция и магния в 1 л воды. При их определении сопутствующие катионы должны отсутствовать.

При добавлении к воде, содержащей только катионы Ca^{2+} и Mg^{2+} , металлоиндикатора эриохрома черного Т раствор окрашивается в винно-красный цвет. pH раствора должен быть выше 9. Не надо добавлять много индикатора, чтобы связать все катионы кальция и магния. Достаточно добавить небольшое количество индикатора, чтобы связать часть катионов кальция и магния до появления розовой или винно-красной окраски раствора.

При титровании анализируемого раствора трилоном Б в эквивалентной точке, когда полностью разрушаются комплексы металлоиндикатора с Ca^{2+} и Mg^{2+} , появляется синяя окраска самого индикатора.

При определении Ca^{2+} протекает реакция:



При выборе концентрации раствора трилона Б следует ориентироваться на предполагаемую жесткость воды:

при жесткости воды выше 20 ммоль экв/л проба титруется 0,1 н. раствором трилона Б;

при жесткости воды 0,5 — 20 ммоль экв/л проба титруется 0,05 н. раствором трилона Б;

при жесткости воды ниже 0,5 ммоль экв/л проба титруется 0,01 н. раствором трилона Б;

Реактивы и оборудование: раствор трилона Б; аммиачно-хлоридный буферный раствор; раствор индикатора эриохрома черного Т или сухая индикаторная смесь эриохрома черного Т и хлорида натрия (1:100); пипетка

вместимостью 100 мл; бюретка вместимостью 25 мл; коническая колба вместимостью 250 мл.

ХОД АНАЛИЗА

Для определения общей жесткости воды аликвотную часть анализируемой пробы пипеткой переносят в коническую колбу, добавляют 5 мл аммиачно-хлоридного буферного раствора и 7 - 8 капель индикатора. Если используется сухая индикаторная смесь, то она вносится в анализируемый раствор на кончике шпателя. Содержимое колбы тщательно перемешивается до полного растворения индикатора. Пробу титруют раствором трилона Б до изменения окраски титруемого раствора из винно-красной в синюю.

Титрование проводят медленно, непрерывно перемешивая анализируемую пробу воды.

Жесткость воды ($J_{\text{общ}}$, ммоль экв/л) рассчитывается по формуле

$$J_{\text{общ}} = \frac{NKV_1 1000}{V},$$

Где N — нормальность раствора трилона Б, моль экв/л;

K — поправка к нормальности раствора трилона Б;

V_1 — объем раствора трилона Б, израсходованный на титрование анализируемой пробы воды, мл;

V — объем пробы воды, взятой на анализ, мл.

Контрольные вопросы и задачи

1. Комплексометрическое титрование и его химизм.
2. Приведите типы реакций, используемых в комплексометрии. Назовите требования к реакциям, применяемым в комплексометрии.
3. Металлоиндикаторы и механизм их действия. Строение эриохрома черного Т.
4. Приготовление и установка титра комплексона (III). Строение молекулы титранта.
5. Как зависит величина скачка кривой титрования от константы устойчивости комплексного соединения, температуры, концентрации катиона и pH среды?
6. Какую навеску трилона Б необходимо взять для приготовления 200 мл 0,01 н. раствора?
7. Титр трилона Б по оксиду кальция равен 0,000560 г/мл. Рассчитайте молярную концентрацию этого раствора.
8. Навеска хлорида магния, равная 0,2911 г, растворена в воде в мерной колбе вместимостью 200 мл. На титрование 10 мл этого раствора израсходовано 7,6 мл 0,02 М раствора трилона Б. Рассчитайте массовую долю соли в пробе.

IX. Гравиметрический метод анализа

9.1. Общая характеристика гравиметрического метода анализа

Гравиметрический анализ основан на законе сохранения массы и постоянства состава вещества и заключается в определении массы

определяемого компонента, полученного в виде соединения известного химического состава.

Гравиметрический анализ можно разделить на три группы методов: выделения, отгонки и осаждения. Метод выделения основан на извлечении из исследуемого вещества определяемого компонента в свободном состоянии, который затем точно взвешивают. Метод отгонки основан на полном удалении определяемого компонента в виде летучего соединения и взвешивании остатка.

Метод осаждения основан на количественном осаждении искомого иона в виде малорастворимого соединения определенного химического состава. Важнейшей стадией метода осаждения является процесс образования осадка. В гравиметрическом анализе различают осаждаемую и весовую (гравиметрическую) формы.

Осаждаемая форма — это химический состав осадка, в виде которого осаждают определяемые компоненты.

Весовая (гравиметрическая) форма — химический состав высушенного (прокаленного) осадка. Если осадок при прокаливании не изменяет своего химического состава, то осаждаемая и гравиметрическая формы представляют одно и то же соединение.

Основные требования к осаждаемой форме:

1) должна быть практически нерастворимой, т. е. ПР осадка не должно превышать $1 \cdot 10^{-8}$;

2) должна образовывать достаточно крупные кристаллы, что способствует быстрому фильтрованию и легкому отмыванию осадка от примесей;

3) должна полностью превращаться в гравиметрическую форму.

Гравиметрическая форма должна иметь определенную химическую формулу и быть химически устойчивой.

Осаждение — это главная операция весового анализа. После осаждения осадок фильтруют, промывают и переводят в весовую форму одним из трех методов:

- высушиванием без нагревания;
- высушиванием при слабом нагревании;
- прокаливанием.

Наиболее распространенным способом получения весовой формы является прокалывание осадков при 600 - 1100 °С.

Массу определяемого вещества (g, г) при анализе по методу осаждения рассчитывают по формуле

$$g = aF,$$

где a — масса весовой формы определяемого вещества, г;

F — аналитический множитель (фактор) весового анализа.

Величину F находят по справочным таблицам. Он представляет собой отношение

$$F = \frac{mM}{nM_A},$$

где m, n — коэффициенты;

M — молекулярная масса определяемого вещества, г/моль;

M_A — молекулярная масса весовой формы определяемого вещества, г/моль.

Массовую долю определяемого вещества (ω) рассчитывают по формуле

$$\omega = \frac{aF}{a_1},$$

где a — навеска образца анализируемого вещества, г;

F — аналитический множитель (фактор) весового анализа;

a_1 — масса весовой формы анализируемого образца, г.

9.2. Операции гравиметрического метода анализа

Гравиметрический метод анализа предусматривает последовательное выполнение следующих операций: отбор пробы и подготовка ее к анализу; взятие навески; переводение навески в раствор; получение формы осаждения; фильтрование и промывание осадка; высушивание осадка и получение гравиметрической формы.

Способы отбора пробы зависят от агрегатного состояния вещества. Отбор пробы газов и жидкостей проводят с помощью специальных пробоотборников. При отборе пробы твердых неоднородных материалов сначала отбирают *первичную пробу* путем усреднения большого числа порций вещества, взятых произвольно из разных точек исследуемой партии. Первичную пробу измельчают и квартованием уменьшают до размеров, пригодных для получения лабораторной пробы. Из лабораторных проб формируют аналитическую пробу.

Из аналитической пробы берут навеску 0,1 - 2 г. Для взвешивания твердой навески ее помещают в бюкс или на часовое стекло. Легколетучие вещества взвешиваются в специальных ампулах.

Для перевода навески в раствор ее переносят в химический стакан, используя в качестве растворителя воду, кислоту или щелочь. Чтобы ускорить растворение, содержимое стакана подогревают и перемешивают стеклянной палочкой. Образцы, нерастворимые ни в каких растворителях, переводят в растворимое состояние сплавлением в

металлических или фарфоровых тиглях с плавнями (соединениями щелочных металлов, например содой) при 300 - 1100 °С.

Осаждение проводят с целью перевода определяемого компонента из раствора в осадок (форма осаждения). При этом необходимо, чтобы осаждение происходило количественно, т. е. определяемый ион полностью переходил в осадок. Осаждение ведут, приливая раствор осадителя в стакан с раствором анализируемого вещества при непрерывном перемешивании стеклянной палочкой. Осадитель берут с избытком в 50 - 100 %. Полноту осаждения проверяют после отстаивания осадка и образования над ним прозрачного раствора. К нему осторожно добавляют несколько капель раствора осадителя. Если в месте добавления капли раствор мутнеет, то это свидетельствует о том, что осаждение неполное и необходимо добавить новую порцию осадителя. Кристаллические осадки оставляют стоять для их созревания в течение 6 - 24 ч. При этом мелкие кристаллики укрупняются, и раствор можно фильтровать. Аморфные осадки отфильтровывают сразу после осаждения. Фильтрацию проводят с помощью бумажных беззольных фильтров или фильтрующих тиглей. Беззольные фильтры выпускают с различной величиной пор. Они различаются по цвету ленты на упаковке фильтра. Фильтры с синей лентой (наиболее плотные) имеют наименьший размер пор; фильтры средней плотности — с белой лентой. Наименее плотные, быстро фильтрующие — это фильтры с красной лентой. Фильтрацию ведут, декантируя жидкость. Когда почти весь раствор слит, добавляют промывную жидкость, перемешивают осадок, дают ему отстояться и вновь декантируют. Декантацию повторяют 2 - 3 раза. Затем осадок количественно переносят на фильтр и промывают небольшими порциями промывной жидкости. В качестве промывной жидкости используют дистиллированную воду или разбавленные растворы электролитов.

Влажный фильтр с осадком перед прокаливанием подсушивают. Для этого воронку с фильтром накрывают листом бумаги, проколотым в нескольких местах, и помещают в сушильный шкаф. Высушивание осадка осуществляется при 100 - 125 °С.

Перед прокаливанием осадка проводят операцию озоления фильтра. Прокаливание осадков обычно проводят при 600 - 1100 °С в тиглях, предварительно доведенных до постоянной массы. Температура и время прокаливания определяются свойствами осадка. Если химический состав осадка не изменяется при переходе его в весовую форму, то прокаливание ведут при сравнительно невысокой температуре. Высокая температура прокаливания требуется в тех

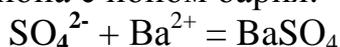
случаях, когда превращение осадка в весовую форму связано с изменением химического состава осадка.

Тигель с осадком прокаливают в течение некоторого времени, а затем переносят в эксикатор, где охлаждают до комнатной температуры. Его взвешивают и вновь ставят в муфель для прокаливания. Операция прокаливания и охлаждения в эксикаторе повторяется до тех пор, пока масса при двух последовательных взвешиваниях будет различаться не более чем на 0,0002 г.

Лабораторная работа №1

Гравиметрическое определение сульфат-ионов

Гравиметрическое определение сульфат-ионов основано на реакции взаимодействия сульфат-иона с ионом бария:

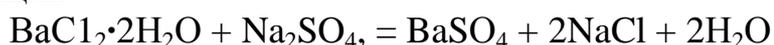


Образующийся сульфат бария (весовая форма) — это малорастворимое кристаллическое вещество. $\text{PP}_{\text{BaSO}_4} = 1 \cdot 10^{-10}$. Анализируют технический сульфат натрия. Навеску (g) рассчитывают по формуле

$$g = \frac{M_{\text{Na}_2\text{SO}_4} \cdot 0,5}{M_{\text{BaSO}_4}} = 0,3(z).$$

где 0,5 — найденная опытным путем удобная масса весовой формы определяемого вещества для кристаллических осадков, г.

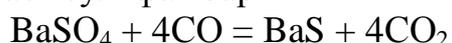
Сульфат-ион осаждают при $\text{pH} < 2$ из горячего раствора. Требуемое количество осадителя $\text{BaCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ рассчитывают на основе уравнения реакции



Масса $\text{BaCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, необходимая для осаждения сульфат-иона, содержащегося в 0,3 г Na_2SO_4 , равна 0,5 г. Практически осадителя берут в 1,5 раза больше.

После осаждения сульфата бария осадок отфильтровывают, пользуясь беззольный плотный фильтр (синяя лента), так как даже в оптимальных условиях осаждения образуется мелкокристаллический осадок BaSO_4 .

Осадок необходимо прокаливать в открытом тигле, обеспечивая достаточный доступ воздуха для предохранения осадка от восстановления. При недостатке воздуха образуется оксид углерода (II), который восстанавливает сульфат бария



Реактивы и оборудование: 1 н. раствор BaCl_2 ; 6 н. раствор соляной кислоты; 5%-ный раствор AgNO_3 ; беззольный фильтр «синяя лента»; воронка для

фильтрования; стеклянная палочка с резиновым наконечником; стакан вместимостью 250 мл; водяная баня; фарфоровый тигель; тигельные щипцы; муфель; эксикатор; аналитические весы.

ХОД АНАЛИЗА

Рассчитанную навеску сульфата натрия взвешивают на аналитических весах, количественно переносят в стакан и растворяют в 100 мл дистиллированной воды. Раствор подкисляют 2 мл 6 н. раствора соляной кислоты и нагревают на водяной бане до 90-95 °С.

К содержимому стакана осторожно, по каплям при перемешивании добавляют 6 мл 1 н. раствора $BaCl_2$, предварительно разбавленного дистиллированной водой до 50 мл. Раствор осадителя должен быть предварительно нагрет на водяной бане почти до кипения.

Стакан с выпавшим осадком $BaSO_4$ ставят на кипящую водяную баню и оставляют на 2 - 3 ч до полного осаждения сульфата бария. Проверяют полноту осаждения $BaSO_4$, приливая по каплям раствор хлорида бария. Если раствор мутнеет, то добавляют 0,5 - 1 мл раствора осадителя и спустя 1 ч вновь проверяют полноту осаждения $BaSO_4$.

После достижения полноты осаждения сульфата бария раствор оставляют на 2 ч. для созревания осадка. Затем раствор охлаждают и начинают процесс декантации и фильтрования осадка. Для фильтрования используют фильтр «синяя лента».

Осадок количественно переносят на фильтр. После этого сульфат бария промывают дистиллированной водой, подкисленной соляной кислотой. С целью полного удаления ионов, адсорбированных сульфатом бария, осадок промывают не менее трех раз. Затем сульфат бария промывают дистиллированной водой, контролируя полноту удаления ионов хлора раствором $AgNO_3$.

Фильтр с осадком осторожно сворачивают и помещают в прокаленный до постоянной массы тигель. Тигель ставят в муфельную печь, прокаливают до постоянной массы при 800 °С, охлаждают в эксикаторе и взвешивают.

Массовую долю сульфат-ионов (ω) рассчитывают по формуле

$$\omega = \frac{aM_{SO_4^{2-}}}{gM_{BaSO_4}}$$

Где a — масса полученного осадка после прокаливания, г;

g — навеска образца анализируемого вещества, г.

Контрольные вопросы и задачи

1. Каковы пути увеличения полноты осаждения сульфата бария?
2. От каких факторов зависят размер и число частиц осадка?
3. Какие требования предъявляются к осадителю в гравиметрическом анализе?

4. Выпадет ли осадок $BaSO_4$ если к 1 мл 0,01 М раствора $Ba(NO_3)_2$ прибавить равный объем насыщенного раствора $CaSO_4$?

5. Для определения содержания серы в чугуне взята навеска массой 6,1432 г.

После соответствующей обработки получен сульфид меди, при прокаливании которого образовалось 0,0612 г SiO . Определите массовую долю серы в чугуне.

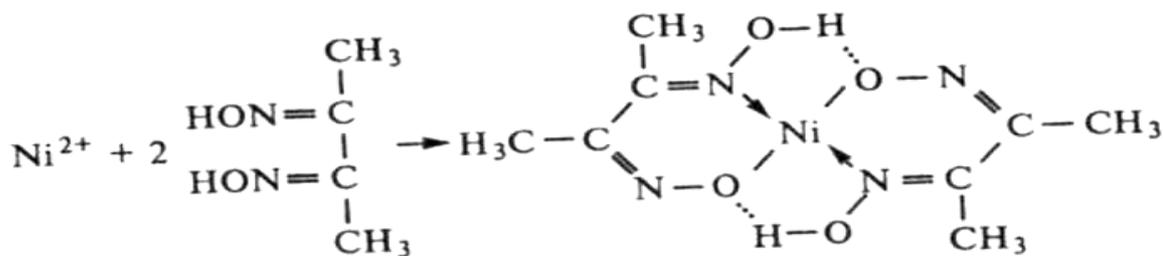
6. Рассчитайте объем 2 н. раствора серной кислоты, необходимый для осаждения бария из раствора, содержащего 0,025 г хлорида бария.

7. Вычислите растворимость сульфата бария в 0,01 М растворе сульфата натрия.

Лабораторная работа № 2

Гравиметрическое определение никеля

Методика основана на осаждении никеля органическим реагентом — диметилглиоксимом. При этом образуется диметилглиоксимат никеля — нерастворимое внутрикомплексное соединение:



Полнота осаждения достигается в среде аммиачного буфера (рН около 9). Осадок диметилглиоксимата никеля практически нерастворим в воде, легко отфильтровывается. Осадок в большинстве случаев не содержит примесей других веществ (кроме ионов железа). Он загрязняется только избытком диметилглиоксима, который мало растворим в холодной воде и может перейти в осадок. Диметилглиоксим можно удалить промыванием осадка горячей водой, так как с повышением температуры его растворимость резко возрастает. Осаждаемая форма — диметилглиоксимат никеля — является и весовой формой.

Реактивы и оборудование: 1%-ный спиртовой раствор диметилглиоксима; 1%-ный раствор $AgNO_3$; аммиачно-хлоридный буферный раствор; 2 н. раствор соляной кислоты; стеклянный фильтрующий тигель № 3 или № 4; коническая колба вместимостью 250 мл; стеклянная палочка; электроплитка; насос Комовского или водоструйный насос; колба Бунзена; сушильный шкаф.

ХОД АНАЛИЗА

Рассчитывают навеску соли никеля таким образом, чтобы она содержала около 0,03 г никеля. Точную навеску (взвешивают на аналитических весах) помещают в коническую колбу, растворяют в 100 мл дистиллированной воды, добавляют 4 - 5 мл 2 н. раствора соляной кислоты. Осаждают ионы никеля, добавляя 15 - 18 мл 1%-ного спиртового раствора диметилглиоксима. Затем раствор нагревают до 80 - 90 °С и сразу же по каплям добавляют аммиачно-хлоридный

буферный раствор до достижения слабощелочной реакции (ощущается запах аммиака). Кислый раствор, содержащий диметилглиоксим, нельзя долго нагревать, так как последний разлагается кислотой, что может привести к неполному осаждению никеля.

Через час после осаждения диметилглиоксимата никеля осадок отфильтровывают через высушенный до постоянной массы стеклянный фильтрующий тигель. Осадок на фильтре промывают горячей водой до отрицательной пробы на присутствие хлорид-ионов в промывной воде. Процесс фильтрования осуществляют с помощью насоса Комовского или водоструйного насоса.

Промытый осадок высушивают в течение часа в сушильном шкафу при 110 - 120 °С и взвешивают. Высушивание повторяют до получения постоянной массы фильтрующего тигля с осадком.

Массовую долю никеля (ω) вычисляют по формуле

$$\omega = \frac{M_{Ni}a}{M_{\text{диметилглиоксимат никеля}}g},$$

где M_{Ni} - молекулярная масса никеля, г/моль;

$M_{\text{диметилглиоксимат никеля}}$ - молекулярная масса диметилглиоксимата никеля, г/моль;

a — масса весовой формы определяемого вещества, г;

g — навеска образца анализируемого вещества, г.

Контрольные вопросы и задачи

1.Какая реакция лежит в основе гравиметрического метода определения никеля?

2.С какими ионами металлов, кроме никеля, диметилглиоксим образует нерастворимые соединения?

3.Катионы каких металлов мешают определению никеля?

4.Каковы условия осаждения диметилглиоксимата никеля?

5.Какую жидкость надо использовать для промывания осадка диметилглиоксимата никеля?

6.Каковы условия высушивания осадка диметилглиоксимата никеля? Почему осадок не прокаливают в муфельной печи?

7.Открываемый минимум реакции Ni^{2+} с диметилглиоксимом равен 0,16 мкг, предельное разбавление составляет 300 000 мл/г. Вычислите минимальный объем анализируемого раствора, необходимый для определения иона никеля.

Х.Физико-химические методы анализа

10.1.Общая характеристика физико-химических методов анализа

Физико-химические методы анализа основаны на проведении реакций, конец которых определяется с помощью приборов, поэтому

эти методы называются также инструментальными. Известно несколько десятков физико-химических методов анализа.

Важнейшими физико-химическими методами анализа являются:

- 1) спектральные и другие оптические методы;
- 2) хроматографические методы;
- 3) электрохимические методы.

Наиболее обширной является группа спектральных и других оптических методов анализа, включающая методы эмиссионной спектроскопии, абсорбционной спектроскопии, люминесценции, рефрактометрии и др. Оптические методы используют связь между анализируемым веществом и его оптическими свойствами.

Хроматография — это метод разделения сложных смесей, основанный на распределении веществ между двумя фазами, одна из которых неподвижна, а другая — поток, движущийся через неподвижную фазу. Хроматография основана на многократном повторении актов сорбции и десорбции веществ при их перемещении в потоке подвижной фазы вдоль неподвижного сорбента. Для хроматографического разделения смесей веществ может быть использован любой механизм сорбции. В группу хроматографических методов анализа входят методы газовой и газожидкостной хроматографии, жидкостной распределительной хроматографии и др.

Электрохимические методы анализа основаны на существовании зависимости между составом анализируемого вещества и его электрохимическими свойствами. Электрохимические методы анализа, основанные на измерении электрической проводимости, потенциалов и других свойств, включают методы кондуктометрии, потенциометрии, полярографии, кулонометрии и др.

Кроме перечисленных физико-химических методов существуют и другие методы инструментального анализа.

Масс-спектрометрические методы основаны на определении масс ионизированных атомов, молекул после их разделения в результате комбинированного действия электрических и магнитных полей. Масс-спектрометр разделяет с помощью электрических и магнитных полей пучки заряженных частиц (обычно ионов) с разным отношением массы частицы m к ее заряду e .

Метод электронного парамагнитного резонанса (ЭПР) основан на явлении резонансного поглощения некоторыми атомами, молекулами или радикалами энергии переменного электромагнитного поля радиочастотного диапазона.

Метод ядерного магнитного резонанса (ЯМР) использует явление резонансного поглощения энергии переменного электромагнитного

поля радиочастотного диапазона веществом, находящимся в постоянном магнитном поле, обусловленное магнетизмом атомных ядер. ЯМР основан на существовании у атомного ядра магнитного момента. ЯМР по своей природе подобен ЭПР.

Радиометрические методы основаны на использовании радиоактивных изотопов и измерении радиоактивного излучения.

10.2. Достоинства и недостатки физико-химических методов анализа.

Физико-химические методы позволяют определять малое содержание компонентов в анализируемых объектах. Они снизили предел обнаружения до 10^{-5} - 10^{-10} % (в зависимости от метода анализа). Химические методы анализа (титриметрический и гравиметрический) не позволяют обнаружить такое количество определяемого компонента. Их предел обнаружения — 10^{-3} %.

Физико-химические методы позволяют проводить анализ достаточно быстро. Экспрессность этих методов дает возможность корректировать технологический процесс.

Инструментальные методы анализа позволяют автоматизировать сам процесс анализа, а некоторые приборы — проводить анализ на расстоянии.

Анализ можно проводить с помощью физико-химических методов без разрушения анализируемого образца и в какой-то определенной точке.

Достоинством физико-химических методов анализа является использование ЭВМ как для расчета результатов анализа, так и для решения других аналитических вопросов.

Недостатки физико-химических методов анализа заключаются в том, что погрешность анализов составляет 2 - 5 %, что выше погрешности классических химических методов. Для применения физико-химических методов требуются дорогостоящие приборы, эталоны и стандартные растворы.

10.3. Основные приемы, используемые в физико-химических методах анализа

Основные приемы, используемые в физико-химических методах анализа, — это метод прямых измерений и метод титрования (косвенный метод).

В прямых методах используется зависимость физико-химического свойства вещества, называемого аналитическим сигналом, от природы анализируемого вещества и его концентрации. Наибольшее распространение получили следующие методы прямого количественного определения с помощью физико-химических измерений:

- 1) метод градуировочного графика;
- 2) метод молярного свойства;
- 3) метод добавок.

Данные методы основаны на использовании стандартных образцов или стандартных растворов.

Метод градуировочного графика основан на измерении интенсивности аналитического сигнала I нескольких стандартных образцов (эталонов) или нескольких стандартных растворов различной концентрации. По полученным данным строят градуировочный график в координатах $I = f(c)$, где c — концентрация определяемого вещества в стандартном образце или стандартном растворе. Затем, измеряя интенсивность сигнала анализируемой пробы, по градуировочному графику находят концентрацию анализируемого компонента.

Метод молярного свойства основан на измерении аналитического сигнала нескольких стандартных образцов (эталонов) или растворов и расчете молярного свойства:

$$A = I / c,$$

где A — интенсивность аналитического сигнала, пропорциональная 1 моль вещества.

Затем в тех же условиях измеряют интенсивность сигнала анализируемой пробы и по соотношению $c = I/A$ рассчитывают концентрацию анализируемого вещества.

Метод добавок используется в тех случаях, когда анализируемая проба содержит много иных компонентов, кроме определяемого. В этом методе сначала измеряют интенсивность аналитического сигнала пробы, затем в пробу вводят известный объем стандартного раствора до концентрации $c_{ст}$ и снова измеряют интенсивность сигнала:

$$c_x = c_{ст} \frac{I_x}{I_{x+ст} - I_x},$$

где c_x — концентрация определяемого компонента; I_x — интенсивность аналитического сигнала пробы; $I_{x+ст}$ — интенсивность аналитического сигнала после добавки стандартного раствора.

Во всех трех методах связь интенсивности аналитического сигнала I с концентрацией вещества должна выражаться линейным соотношением

$$I = Ac,$$

где A — константа;

c — концентрация.

Строгое соблюдение приведенного выше соотношения должно выдерживаться по крайней мере в области анализируемых концентраций.

Методы титрования. В этих методах анализируемый раствор титруется раствором известной концентрации (титрантом). В ходе титрования изменяется интенсивность аналитического сигнала I и строится кривая титрования в координатах I — V , где V — объем добавленного титранта, мл. Точка эквивалентности находится на кривой титрования. Дальнейшие расчеты аналогичны тем, которые проводятся в классическом титриметрическом анализе.

XI. Оптические методы анализа

Из оптических методов анализа наиболее эффективным методом исследования можно считать оптическую спектроскопию. Классификация спектроскопических методов анализа представлена на рис. VI. 1. Спектроскопией называется совокупность методов определения качественного и количественного составов веществ, основанных на изучении электромагнитного излучения, поглощенного (испущенного, отраженного или рассеянного) веществом. Электромагнитное излучение, разложенное по длинам волн или по энергии, образует спектр. Основные характеристики электромагнитного излучения. Свет имеет двойственную природу: волновую и корпускулярную. Волновые характеристики — это частота колебаний, длина волны и волновое число. Квантовая характеристика — это энергия квантов. Частота колебаний (ν) показывает число колебаний в одну секунду и измеряется герцах, мегагерцах.

Длина волны (λ) показывает наименьшее расстояние между точками, колеблющимися в одинаковых фазах. Измеряется в метрах, нанометрах. Длина волны и частота колебаний связаны между собой соотношением

$$\nu = c / \lambda,$$

где c — скорость света.

Величина, обратная длине волны, называется волновым числом (ν') и выражается в обратных сантиметрах.

Энергия электромагнитного излучения (Дж/моль) определяется соотношением

$$E = h\nu,$$

где h — постоянная Планка ($6,62 \cdot 10^{-34}$ Дж*с).

11.1. Краткая характеристика некоторых оптических методов анализа

Методы эмиссионной спектроскопии основаны на измерении длины волны, интенсивности и других характеристик света, излучаемого атомами или ионами вещества в газообразном состоянии. Атомы вещества возбуждаются пламенем, искрой или электрической дугой. Возбужденные атомы или ионы, возвращаясь в нормальное или более низкое возбужденное состояние, испускают свет, который диспергирующим элементом (призмой или дифракционной решеткой) разлагается в спектр. Каждый атом имеет свой характерный спектр, анализ которого позволяет определить вид атома и его содержание в пробе.

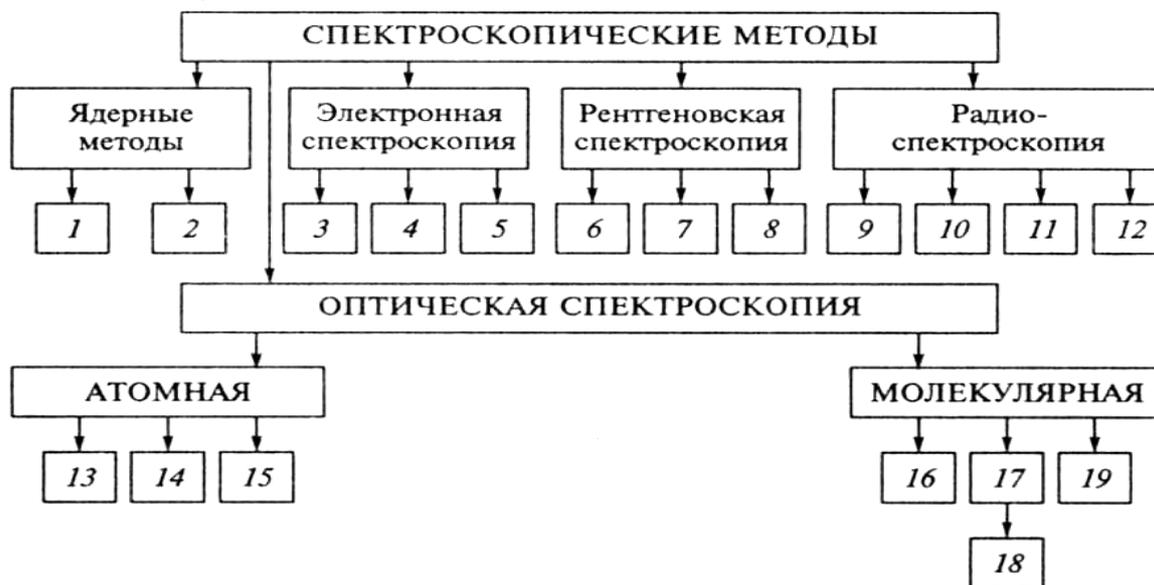


Рис.V.1: Классификация спектроскопических методов анализа:

1 – активационный анализ, 2 – спектроскопия ЯГР, 3 – фотоэлектронная спектроскопия с УФ - возбуждением, 4 – рентгенноэлектронная, 5 – оже - спектроскопия, 6 – эмиссионная, 7 – флуоресцентная, 8 – рентгеновский электронно-зондовый анализ, 9 – спектроскопия ЯМР, 10 – спектроскопия ЯКР, 11 – спектроскопия ЯПР, 12 – микроволновая, 13 – эмиссионная, 14 – абсорбционная, 15

– флуоресцентная, 16 – ИК-спектроскопия, 17 – спектроскопия в видимой УФ – области, 18 – фотометрия, 19 – спектроскопия комбинационного рассеяния света.

Молекулярная абсорбционная спектроскопия основана на поглощении веществами электромагнитного излучения светового потока. В зависимости от энергии поглощаемых фотонов она подразделяется на абсорбционную спектроскопию в видимой, ультрафиолетовой и инфракрасной, микроволновой и рентгеновской областях. Спектроскопия в видимой и УФ областях называется спектрофотометрией.

Люминесцентный анализ — это исследование свечения атомов, молекул и других частиц, возникающее в результате электронного перехода при возвращении из возбужденного состояния в основное. В аналитической химии наиболее часто используется фотолюминесценция.

В зависимости от длины волны в электромагнитном спектре выделяют следующие участки:

Интервал длин волн	Участок спектра
$10^{-4} - 10^{-2}$	γ - Излучение
$10^{-2} - 10$	Рентгеновское излучение
10 – 400	Ультрафиолетовое излучение
400 – 760	Видимый свет
760 – 10^6	Инфракрасное излучение
10^{-3} м – 1 м	Микроволны
$\lambda > 1$ м	Радиоволны

Абсорбционный спектральный анализ

Закон Ламберта — Бугера — Бера связывает уменьшение интенсивности света, прошедшего через слой светопоглощающего вещества, с концентрацией вещества и толщиной слоя:

$$I = I_0 \cdot 10^{-\epsilon lc},$$

где I и I_0 — интенсивность света, прошедшего через раствор и растворитель соответственно;

ϵ — молярный коэффициент светопоглощения;

l — толщина слоя;

c — концентрация раствора.

Отношение $I/I_0 = T$, где T – коэффициент светопропускания. Взятый с обратным знаком логарифм T называется оптической плотностью A .

В зависимости от используемой аппаратуры фотометрические методы анализа делят на две группы: **фотокolorиметрический** анализ и **спектрофотометрический** анализ. Схема фотометрического анализа представлена на рис. V.2.

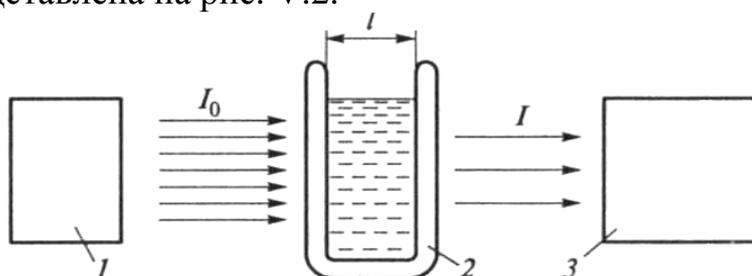


Рис.V.2. Схема фотометрического анализа: 1 – источник излучения, 2 – кювета, 3 детектор

При фотокolorиметрическом методе анализа измеряют поглощение световых лучей широких участков видимого спектра. При спектрофотометрическом анализе измеряют поглощение монохроматического света. Спектрофотометрический анализ используется для видимой, ультрафиолетовой и ближней инфракрасной областей спектра.

Связь цвета, прошедшего через раствор (окраска раствора), и цвета поглощенного светового потока представлена в табл. V. 1.

Таблица V.1

Цвет раствора и длины волн света

Цвет раствора и длина волн света, прошедшего через раствор, нм	Цвет и длина волны света, поглощенного раствором, нм
Фиолетовый 400 – 450	Желто-зеленый 550 – 575
Синий 450 – 480	Желтый 575 – 585
Зелено-синий 480 – 490	Оранжевый 585 – 620
Сине-зеленый 490 – 500	Красный 620 – 750
Зеленый 500 – 560	Пурпурный (красно-голубой)
Желто-зеленый 550 – 575	Фиолетовый 400 – 450
Желтый 575 – 585	Синий 450 – 480

Оранжевый	585 – 620	Зелено-синий	480 – 490
Красный	620 – 750	Сине-зеленый	490 – 500
Пурпурный (красно-голубой)		Зеленый	500 – 560

В зависимости от природы окрашенного вещества лучи с одной длиной волны поглощаются сильнее, а с другой длиной волны — слабее. В результате этого световой пучок, выходящий из раствора, окрашен в дополнительный цвет. Следовательно, визуально наблюдаемый цвет раствора является дополнительным к цвету поглощенных лучей. Для характеристики окрашенных растворов различных соединений используют их спектры поглощения (кривые светопоглощения). Для получения спектра поглощения (кривой светопоглощения), построенной в координатах оптическая плотность (A) — длина волны (λ), проводят серию измерений оптической плотности раствора при различных длинах волн. По полученным данным строят кривую (рис. V.3).

Длина волны, при которой отмечается максимум поглощения света, обозначается через λ_{max} . При работе с разбавленными окрашенными растворами измерение их оптической плотности желательно проводить в той области спектра, в которой поглощение лучей определяемым веществом является максимальным. Это позволяет произвести количественное определение вещества с наибольшей точностью и чувствительностью. Для того чтобы из всей видимой части спектра выделить лучи определенных длин волн, на пути света перед поглощающими растворами помещают светофильтры.

При колориметрическом методе анализа интенсивность окрашивания (оптическую плотность) анализируемого раствора сравнивают либо с оптической плотностью раствора, концентрация которого известна (стандартный раствор), либо раствора, не содержащего определяемого вещества (раствор сравнения). Сравнение ведут визуально (метод стандартных серий, метод уравнивания окрасок) или при помощи приборов, снабженных фотоэлементами, — фотоэлектроколориметров. При визуальном анализе добиваются равенства оптической плотности (интенсивность окрашивания) анализируемого и стандартного растворов.

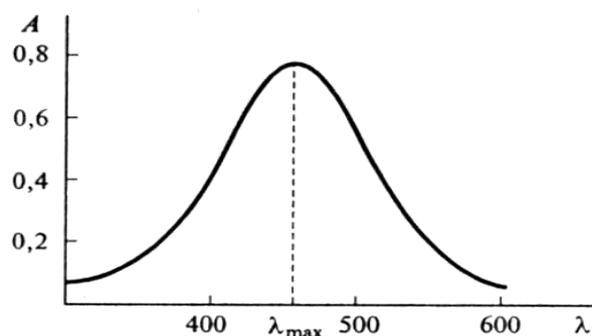


Рис.V.3.Спектр поглощения света в видимой области

В соответствии с законом Ламберта — Бугера — Бера оптическая плотность анализируемого раствора равна

$$A_x = \varepsilon_\lambda l_x c_x.$$

Оптическая плотность стандартного раствора

$$A_0 = \varepsilon_\lambda l_0 c_0.$$

В момент равенства оптических плотностей

$$A_0 = A_x.$$

Молярный коэффициент светопоглощения (ε_x) — величина постоянная для данного окрашенного вещества, а измерения оптических плотностей стандартного и исследуемого растворов производят в одной и той же кювете ($l_x = l_0$), следовательно,

$$c_x = c_0 \frac{I_0}{I_x}.$$

Для определения концентрации вещества при помощи градуировочного графика (калибровочная кривая) готовят серию стандартных окрашенных растворов, концентрации которых охватывают область возможных определяемых концентраций. Затем измеряют величины их оптических плотностей и строят график зависимости оптической плотности раствора от концентрации растворенного вещества. Для этого по оси ординат откладывают значения оптических плотностей растворов, а по оси абсцисс — их концентрацию. Полученные точки соединяют прямой линией. В случае правильно построенного графика он представляет собой отрезок прямой, проходящей через начало координат (рис. VI.4).

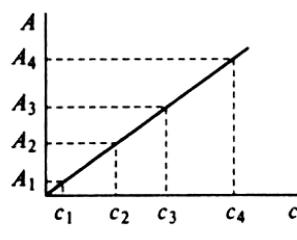


Рис. V.4. Зависимость оптической плотности от концентрации вещества
(градуировочный график)

Определение концентрации раствора при помощи калибровочного графика выполняется следующим образом: величина оптической плотности анализируемого раствора отмечается на оси ординат. Из этой точки проводят прямую, параллельную оси абсцисс, до пересечения с калибровочной прямой. Из точки пересечения опускают перпендикуляр на ось абсцисс и отсчитывают искомую концентрацию. Оптическую плотность анализируемого раствора измеряют по отношению к раствору сравнения (нулевому раствору). В качестве последнего используют либо дистиллированную воду, либо раствор реактива. Раствор реактива используют только в тех случаях, когда применяемый реагент обладает собственной окраской. Важным моментом выполнения фотоколориметрического анализа является измерение оптической плотности окрашенных растворов. Для этого используют фотоколориметры различной конструкции. В зависимости от оптической схемы прибора все фотоколориметры делятся на два типа: однолучевые и двухлучевые.

Аналитическая абсорбционная спектрофотометрия основана на тех же законах светопоглощения, что и фотоколориметрические методы, но в отличие от последних в спектрофотометрии, как сказано выше, используют поглощение монохроматического света, т. е. света очень узкого интервала длин волн (1—2 нм). Достоинства спектрофотометрических методов при сравнении их с фотоколориметрическими следующие:

- более высокая чувствительность и точность количественного определения, а также возможность работы с «бесцветными» для глаза растворами, которые поглощают излучение в ультрафиолетовой или инфракрасной области спектра;

- возможность анализа большого количества компонентов в смеси.

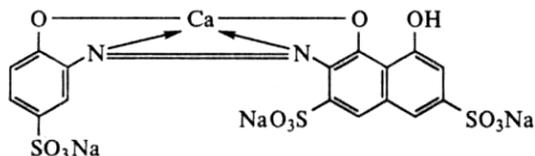
ИК спектроскопия — один из лучших методов идентификации и исследования органических и некоторых неорганических веществ. При проведении спектрофотометрических анализов используют более сложные приборы, чем фотоэлектроколориметры. С помощью отечественных спектрофотометров СФ-4А, СФ-9, СФ-26, импортных U-1800, U-2800, Specord UV-VIS, серии Helios и других проводят измерения в ультрафиолетовой области. Отечественные спектрофотометры ИКС-16, ИКС-21, ИКС-22Ф, импортные UR-10, UR-20, IR-75, ИК-Фурье спектрометры серии AVATAR используются для проведения анализов в инфракрасной области.

Лабораторная работа № 1

Фотометрическое определение кальция с кислотным хром синим К

Цель работы: ознакомление с методом фотометрического определения кальция при помощи градуировочной кривой.

Сущность работы: кальций образует с металлоиндикатором кислотным хром синим К при рН 10 - 12 комплексное окрашенное соединение:



Щелочная среда устраняет влияние ионов магния на результаты анализа. Линейная зависимость между концентрацией кальция и оптической плотностью окрашенного раствора сохраняется при содержании кальция 1—30 мкг в объеме 25 мл. В указанном интервале концентраций, используя метод градуировочного графика, можно определять содержание кальция в исследуемом растворе. Максимум поглощения раствора кислотного хром синего К — 550 нм, его соединения с кальцием — 480 нм. Максимальная окраска раствора возникает сразу после добавления к соли кальция металлоиндикатора и сохраняется в течение 2—3 ч.

Приборы и реактивы: фотоколориметр «ФЭК-М» (или прибор аналогичной конструкции); кюветы; весы аналитические; мерная колба вместимостью 1 л; мерная колба вместимостью 100 мл; мерные колбы вместимостью 25 мл, пипетки вместимостью 5 мл; кислотный хром синий К; CaCl₂·6H₂O, марки х.ч.; аммиачно-хлоридная буферная смесь; анализируемый раствор соли кальция.

ХОД АНАЛИЗА

Для проведения спектрофотометрического анализа используют фотоэлектрориметр «ФЭК-М» (или прибор аналогичной конструкции). Фотоколориметр «ФЭК-М» (рис. VI.5) является двухлучевым прибором. Отразившиеся лучи проходят через парные светофильтры и кюветы. Затем правый световой пучок проходит щелевую диафрагму, жестко связанную с измерительным барабаном, и оба пучка света при помощи преломляющих призм отклоняются под углом 90°. На пути левого светового пучка после призмы располагается узел нейтральных фотометрических клиньев, позволяющий плавно регулировать световой поток.

Интенсивность световых потоков измеряют при помощи селеновых фотоэлементов, включенных в цепь с нуль - гальванометром

по дифференциальной схеме, т. е. таким образом, чтобы при равенстве световых потоков, падающих на фотоэлементы, возникающие фототоки взаимно компенсировались. Оптическую плотность измеряют при помощи правого или левого барабана. На них нанесены две шкалы: оптической плотности (красные цифры) и коэффициента светопропускания (черные цифры). Шкала оптической плотности левого барабана проградуирована от 0 до 2, а правого барабана от 0,00 до 0,52.

При выполнении работ, предусмотренных настоящим практикумом, необходимо брать отсчет по красной шкале левого барабана. За 20 мин до начала измерения включают стабилизатор СТН-35М. После прогрева стабилизатора включают при помощи переключателя необходимые светофильтры и на пути обоих световых пучков помещают кюветы с раствором сравнения. Вращением правого отсчетного барабана полностью открывают щелевую диафрагму.

Это соответствует установке красной шкалы на нуль. Затем переключатель чувствительности ставят в положение «1» и с помощью большого фотометрического клина выводят стрелку гальванометра на нуль. Затем переключатель ставят на положение «2» и вновь устанавливают стрелку гальванометра на нуль вращением малого фотометрического клина. После этого переключатель чувствительности устанавливают в положение «0» и в правый световой пучок поворотом кюветодержателя вводят кювету с окрашенным анализируемым раствором.

Внимание! Смену кювет, во избежание непоправимой порчи дорогостоящего прибора, нужно производить только при нулевом положении переключателя чувствительности.

После этого переключатель ставят в положение «1» и вращением левого измерительного барабана выводят стрелку гальванометра на нуль. Затем эту же операцию повторяют при переключателе, установленном в положении «2», и снимают отсчет по красной шкале левого барабана

После ознакомления с принципом действия фотоколориметра и инструкцией по его эксплуатации можно приступать к выполнению работы.

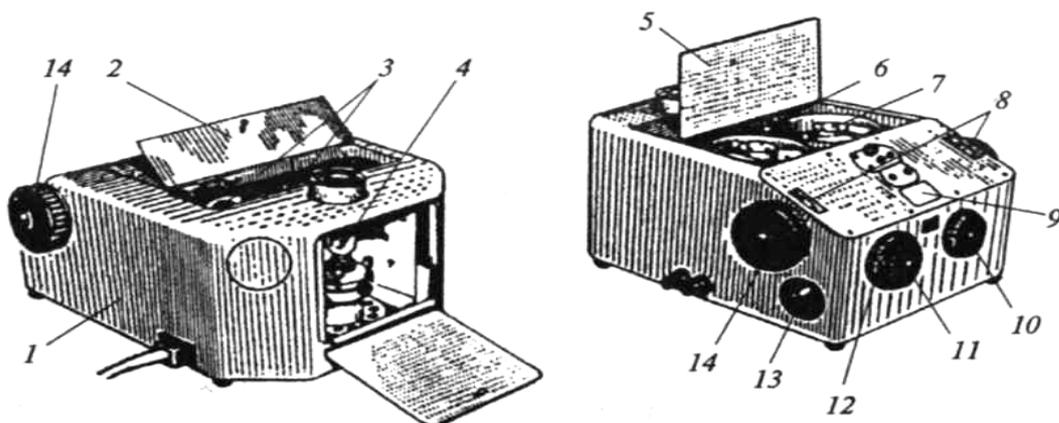


Рис. V.5. Внешний вид фотоэлектроколориметра «ФЭК-М»: 1 – корпус, 2 – крышка отделения светофильтра, 3 – секторы со светофильтрами, 4 – лампа, 5 – крышка кюветного отделения, 6 – рукоятка шторки, 7 – кюветосодержатель, 8 – шкала, 9 – гальванометр, 10 – лимб смены светофильтров, 11 – оптический клин тонкой настройки, 12 – оптический клин грубой настройки, 13 – переключатель чувствительности отсчетный барабан.

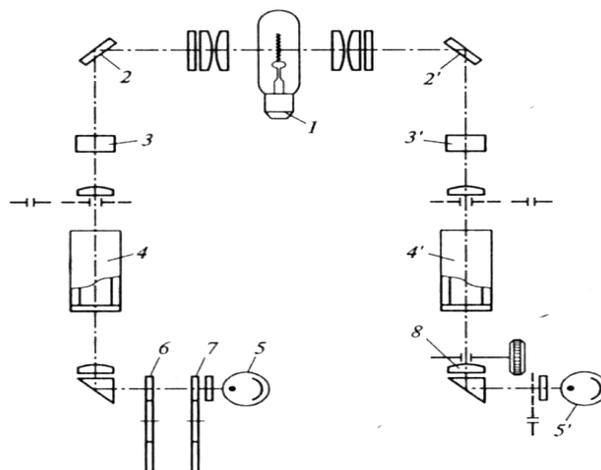


Рис. V.6. Оптическая схема фотоэлектроколориметра «ФЭК-М»: 1 – источник света, 2, 2' – зеркала, 3, 3' – светофильтры, 4, 4' – кюветы, 5, 5' – селеновые фотоэлементы, 6, 7 – нейтральные клинья (их вводят для ослабления светового потока), 8 – диафрагма, связанная с барабаном

Для приготовления стандартного раствора соли кальция, содержащего 2 мкг кальция в 1 мл, навеску 0,45466 г х. ч. $\text{CaCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ помещают в мерную колбу вместимостью 1 л, растворяют в дистиллированной воде и доводят объем раствора до 1 л.

Перемешивают, отбирают 2 мл раствора в мерную колбу на 100 мл, доводят раствор до метки и перемешивают.

Для построения калибровочной кривой в мерные колбы вместимостью 25 мл пипеткой вводят рассчитанные объемы растворов, содержащие 2, 5, 10, 20 и 25 мкг кальция. В каждую колбу добавляют 2 мл аммиачно-хлоридного буфера, 1 мл 0,1 %-ного раствора металлоиндикатора — кислотного хром синего К, доводят до метки дистиллированной водой и тщательно перемешивают. Оптическую плотность измеряют на фотоколориметре в кювете с толщиной слоя 2 см со светофильтром № 3. В качестве нулевого используют раствор, содержащий все реактивы, кроме металлоиндикатора.

По полученным данным строят калибровочный график откладывая по оси ординат оптическую плотность, а по оси абсцисс — содержание кальция в (мкг). Анализируемый раствор содержит 5 - 30 мкг кальция.

Аликвоту анализируемого раствора отмеряют пипеткой и помещают в мерную колбу вместимостью 25 мл, добавляют те же реагенты и тщательно перемешивают. Проводят фотометрирование в тех же условиях, как описано выше.

Определив оптическую плотность исследуемого раствора, находят ее значение на оси ординат калибровочного графика, а на оси абсцисс — соответствующее значение концентрации анализируемого раствора (c_x , мкг/мл). Массу кальция g (в мкг) в исследуемом растворе определяют по формуле

$$g = c_x \frac{V_x}{V_1} V_{\text{общ}},$$

где V_x — объем окрашенного исследуемого раствора, мл;

V_1 — объем аликвотной части исследуемого раствора, взятой для приготовления окрашенного раствора, мл;

$V_{\text{общ}}$ — общий объем исследуемого раствора, мл.

Лабораторная работа № 2

Фотометрическое определение марганца и хрома при их совместном присутствии

Цель работы: ознакомление с фотометрическим определением элементов при их совместном присутствии методом калибровочного графика.

Сущность работы: одновременное определение концентрации двух веществ (хрома и марганца) при их совместном присутствии основано на различии спектров поглощения окрашенных растворов

перманганат- и дихромат-ионов. Спектры поглощения определяемых ионов частично накладываются друг на друга (рис. VI.7).

В этом случае при фотометрировании с разными светофильтрами можно пренебречь светопоглощением лишь одного из компонентов окрашенной смеси. При 550 ± 20 нм поглощает преимущественно перманганат-ион и оптическая плотность A_{550} обусловлена только перманганат-ионом (незначительным светопоглощением дихромат-иона пренебрегаем).

При 430 ± 20 нм поглощают оба аниона и оптическая плотность раствора A_{430} аддитивно складывается из оптической плотности, обусловленной перманганат-ионом, и оптической плотности, обусловленной дихромат-ионом.

Измеряют оптическую плотность стандартных растворов $KMnO_4$ при 550 и 430 нм и оптическую плотность стандартных растворов $K_2Cr_2O_7$ при 430 нм. Строятся три калибровочных графика (рис. VI.8).

По величине оптической плотности анализируемого раствора, измеренного в области 550 нм, и калибровочной кривой 2 сразу определяют неизвестную концентрацию марганца.

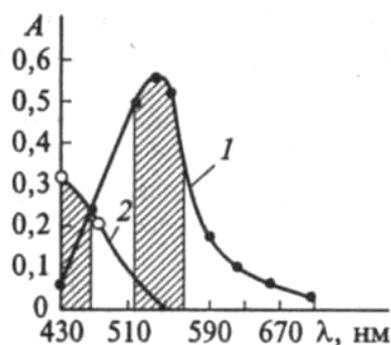


Рис. V.7: Спектры поглощения $KMnO_4$ (1) и $K_2Cr_2O_7$ (2), частично накладываются друг на друга

Одновременно при помощи калибровочной кривой 3 определяют оптическую плотность раствора перманганат-иона при 430 нм. Затем по разности оптических плотностей исследуемого раствора и раствора $KMnO_4$, измеренных при 430 нм ($\Delta A_x = A_{x(430)} - A_{Mn(430)}$), определяют концентрацию хрома.

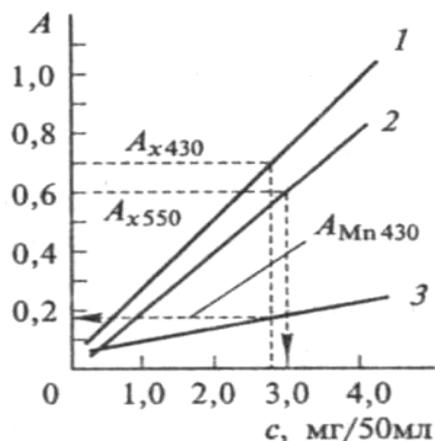


Рис. V.8: Калибровочный график для определения марганца и хрома при их совместном присутствии: 1 – кривая для определения хрома при 430 нм, 2 – кривая для определения марганца при 550 нм, 3 – кривая для определения оптической плотности раствора перманганата калия при 430 нм.

Приборы и реактивы: фотоэлектроколориметр «ФЭК-М»; кюветы; пипетка вместимостью 1 мл; пипетка вместимостью 10 мл; мерная колба вместимостью 100 мл; мерная колба вместимостью 1 л; мерные колбы вместимостью 50 мл; полумикробюретка вместимостью 5 мл; 50 %-ная серная кислота; 0,1 н. стандартный раствор KMnO_4 .

Перед применением 9,1 мл стандартного раствора KMnO_4 помещают в мерную колбу вместимостью 100 мл и доводят раствор дистиллированной водой до метки. Раствор содержит 0,1 мг марганца в 1 мл.

Стандартный раствор $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$: навеску 0,2818 г $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ помещают в мерную колбу вместимостью 1 л и доводят раствор дистиллированной водой до метки. Раствор содержит 0,1 мг хрома в 1 мл; исследуемый раствор, содержащий KMnO_4 и $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ (по указанию преподавателя).

ХОД АНАЛИЗА

Для построения калибровочного графика в мерные колбы вместимостью 50 мл помещают с помощью микробюретки 1,0; 2,5; 5,0; 7,5 и 10 мл подготовленного стандартного раствора перманганата калия. Затем добавляют в каждую колбу по 5 мл раствора серной кислоты. Содержимое колб доводят до метки дистиллированной водой и тщательно перемешивают. Измеряют оптическую плотность полученной серии в кювете толщиной 1 см при длинах волн 550 и 430 нм. Полученные данные помещают в табл. V.2. По данным строят калибровочный график (см. рис. V.8, кривые 2, 3): найденные величины оптической плотности откладывают по оси ординат, а соответствующие им концентрации (мг/50 мл) — по оси абсцисс. Затем в колбы той же вместимости помещают такие же количества стандартного раствора дихромата калия. Добавляют в каждую колбу по 5 мл раствора серной кислоты, доводят объем до метки дистиллированной водой и тщательно перемешивают. Измеряют оптическую плотность в тех же кюветах при длине волны 430 нм. Полученные данные помещают в табл. V.2. По полученным данным строят калибровочный график для дихромата калия (см. рис. V.8, кривая 1).

Таблица V.2

Стандартный набор	Номер эталона	Объем эталона	c, мг/50 мл	A
-------------------	---------------	---------------	-------------	---

		в растворе, мл	Mn	Cr	При 550 нм	При 430 нм
KMnO ₄	1	1,0	0,1		A ₁ A ₂ A ₃	A ₁ A ₂ A ₃
	2	2,5	0,25			
	3	5,0	0,50			
	4	7,5	0,75			
	5	10	1,00			
K ₂ Cr ₂ O ₇	1	1,0		0,1		
	2	2,5		0,25		
	3	5,0		0,50		
	4	7,5		0,75		
	5	10		1,00		

Аликвотную порцию анализируемого раствора (5 мл) помещают в мерную колбу вместимостью 50 мл, добавляют 5 мл серной кислоты. Содержимое колбы доводят до метки дистиллированной водой и тщательно перемешивают. Оптическую плотность полученного раствора измеряют при 430 и 550 нм в кювете толщиной 1 см. В качестве нулевого раствора используют дистиллированную воду.

Содержание марганца в растворе определяют по кривой 2 (см. рис. VI. 8). По найденной концентрации марганца при помощи кривой 3 (см. рис. VI. 8) определяют его оптическую плотность при длине волны 430 нм — $A_{Mn(430)}$. Затем находят разность оптической плотности смеси и перманганат-иона при 430 нм по формуле

$$\Delta A_{x(430)} = A_{см(430)} - A_{Mn(430)}$$

где $A_{см(430)}$ - оптическая плотность смеси, найденная при длине волны 430 нм. По найденной величине

$\Delta A_{x(430)}$ при помощи кривой 1 вычисляют содержание хрома в исследуемом растворе.

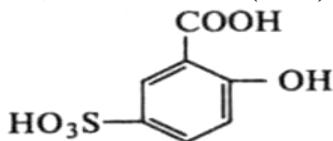
Лабораторная работа № 3

Фотометрическое определение железа (III) методом добавок

Цель работы: ознакомление с фотометрическим определением железа (III) в строительных материалах методом добавок.

Сущность работы: сульфосалициловая кислота (2-окси-5-сульфо-бензойная) образует с ионами железа (III) ряд комплексных соединений, строение которых зависит от концентрации ионов

водорода. При рН 8 - 11 образуется окрашенное комплексное соединение трисульфосалицилат железа (III)



В качестве объекта исследования берут какой-либо строительный материал, содержащий железо (силикатный кирпич, облицовочная керамическая плитка и т. д.). Строительные материалы изготавливают из природных материалов. В их состав кроме железа входят другие элементы, которые могут образовывать с сульфосалициловой кислотой комплексные соединения.

Поэтому в данной работе при определении железа (III) в форме трисульфосалицилата используется метод добавок, позволяющий исключить влияние других катионов на результат анализа. В этом методе сначала измеряется оптическая плотность исследуемого раствора A_x , затем в пробу вводится определенный объем стандартного раствора, содержащий известное количество железа (III), и вновь измеряется оптическая плотность

A_{x+a} . Содержание железа (III) определяют по формуле

$$c_x = c_a \frac{A_x}{A_{x+a} - A_x},$$

Где c_x — неизвестная концентрация железа (III) в исследуемом окрашенном растворе; c_a — концентрация добавки в исследуемом растворе (из расчета только добавленного объема стандартного раствора); c_a связана с концентрацией стандартного раствора добавки (c_{cm}) соотношением

$$c_a = \frac{c_{cm} V_{cm}}{V_{x+a}}.$$

При графическом определении концентрации анализируемого вещества — железа (III) — в три одинаковые мерные колбы помещают аликвотные части исследуемого раствора, во вторую колбу добавляют a_1 стандартного раствора, в третью — a_2 стандартного раствора. Во все колбы вводят необходимые реагенты и измеряют оптические плотности A_x ; A_{x+a_1} ; A_{x+a_2} .

Строят график зависимости оптической плотности от концентрации: через полученные три точки A_x ; A_{x+a_1} ; A_{x+a_2} проводят прямую линию до пересечения ее с продолжением оси абсцисс в точке c_x (рис. V.9).

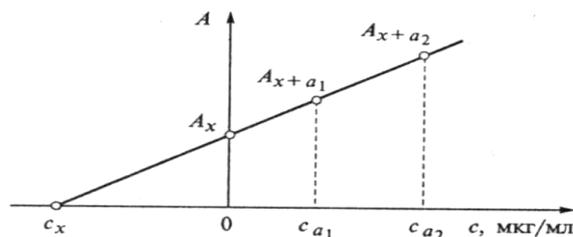


Рис. V.9. Калибровочный график для определения концентрации вещества методом добавок

Приборы и реактивы: фотоэлектроколориметр «ФЭК-М»; кюветы; аналитические весы, сушильный шкаф; электроплитка; термостойкий стакан ($K=200$ мл); мерная колба вместимостью 250 мл; мерные колбы вместимостью 100 мл; пипетки градуированные вместимостью 5 мл; мерные цилиндры вместимостью 10 мл; воронка; фильтр; стандартный раствор соли железа (0,864 г невыветренных железоаммонийных квасцов растворяют в дистиллированной воде, приливают 5 мл концентрированной серной кислоты, переносят в мерную колбу вместимостью 1 л и доводят уровень раствора до метки. Раствор содержит 0,1 мг железа в 1 мл); 10 %-ный раствор соляной кислоты; 10 %-ный раствор сульфосалициловой кислоты; 10 %-ный раствор аммиака; тонкоизмельченный образец строительного материала (по указанию преподавателя).

ХОД АНАЛИЗА

Навеску силикатного кирпича (или иного строительного материала) массой 1 - 2 г, предварительно высушенного в сушильном шкафу при $105 - 110^{\circ}\text{C}$ помещают в термостойкий стакан, приливают 30 мл 10 %-ного раствора соляной кислоты и кипятят 4 - 5 мин. Содержимое стакана через воронку с фильтром переносят в мерную колбу вместимостью 250 мл. Фильтр и стакан тщательно промывают дистиллированной водой, собирая промывные воды в мерной колбе. Объем раствора доводят до метки дистиллированной водой.

Пипеткой отбирают по 3 мл анализируемого раствора и помещают в три мерные колбы вместимостью 100 мл. Во вторую колбу приливают 2,5 мл стандартного раствора, в третью — 5 мл стандартного раствора. Затем в каждую из трех колб приливают по 5 мл раствора аммиака и по 5 мл раствора сульфосалициловой кислоты. Заполняют колбы дистиллированной водой и тщательно перемешивают. В четвертую колбу помещают по 5 мл раствора аммиака и сульфосалициловой кислоты. Дистиллированной водой доводят объем раствора в колбе до метки.

С помощью фотоэлектроколориметра определяют оптические плотности первых трех растворов относительно четвертого, используя фиолетовый светофильтр. Количество определяемого железа (III) рассчитывают с учетом разбавления:

$$g_x = c_x \frac{V_x}{V_1} V_{\text{общ}},$$

Где g_x — масса определяемого железа, мкг;

c_x — неизвестная концентрация железа в исследуемом растворе, мкг/мл;

V_x — объем окрашенного исследуемого раствора без добавки, мл;

K — объем аликвотной части исследуемого раствора, взятого для приготовления окрашенного раствора, мл;

$K_{\text{общ}}$ — общий объем исследуемого раствора, мл.

Контрольные вопросы и задачи

1. Какие методы анализа относятся к физико-химическим (инструментальным)? Назовите их преимущества и недостатки по сравнению с классическими химическими методами анализа.

2. Охарактеризуйте основные приемы, используемые в физико-химических методах анализа: метод градуировочного графика; метод молярного свойства; метод добавок. Раскройте сущность методов титрования.

3. Какие методы анализа входят в группу спектральных методов? Кратко охарактеризуйте их.

4. Какова природа и происхождение атомных эмиссионных спектров? Почему атомные спектры имеют линейный характер?

5. Метод пламенной фотометрии. Качественный и количественный анализ. Устройство пламенного фотометра.

6. Дайте общую характеристику метода люминесцентного анализа: классификация методов люминесценции, факторы, влияющие на интенсивность люминесценции.

7. Приведите примеры люминесцентного анализа для качественных и количественных определений.

8. Абсорбционная спектроскопия. Спектры поглощения. Основной закон светопоглощения (закон Ламберта — Бугера — Бера). Отклонения от закона Ламберта — Бугера — Бера.

9. Что называется спектром поглощения и в каких координатах его представляют?

10. Что называется коэффициентом пропускания T и оптической плотностью A ? В каких пределах изменяется их величина?

11. Каков физический смысл молярного коэффициента светопоглощения? Какие факторы влияют на его величину?

12. Что представляют собой нулевые растворы или растворы сравнения? С какой целью их используют? Как выбирают длину волны и светофильтры при фотометрическом методе анализа?

13. Вычислите оптическую плотность раствора хлорида меди (II) с концентрацией 0,01000 моль/л с толщиной поглощающего слоя 1 см ($\epsilon = 100$).

14. Для количественного определения калия методом пламенной фотометрии приготовили его водные растворы с концентрациями 5, 10, 15, 20 мкг/мл. Интенсивность излучения калия в этих растворах составила 6, 12, 17, 26 у.е. (условные единицы). Определите содержание калия (мкг) в колбе вместимостью 100 мл, если интенсивность излучения калия в исследуемом растворе равна 14 у. е.

15. Вычислите молярный коэффициент светопоглощения раствора окрашенного соединения железа (III) с концентрацией 0,1 мг в 50 мл раствора, если оптическая плотность раствора составила 0,410 при толщине поглощающего слоя 3 см.

16. Рассчитайте оптимальную толщину поглощающего слоя кюветы (мм), необходимую для измерения оптической плотности раствора сульфата меди (II), содержащего 5 мг соли в 50 мл раствора. Величина оптической плотности составляет 0,610, молярный коэффициент светопоглощения $\epsilon = 103$.

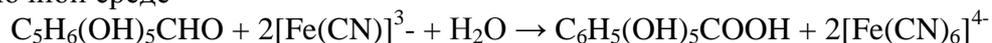
17. Какие реакции можно использовать для фотометрического определения элементов: Si, Co, Mo, Ni, Mn? Составьте уравнения реакций.

18. Образец стальной проволоки массой 0,4400 г растворили в колбе вместимостью 50 мл. Аликвотные части раствора по 20 мл поместили в две мерные колбы вместимостью 50 мл. В колбы добавили раствор пероксида водорода. В одну из колб добавили раствор, содержащий 0,00100 г титана. В обеих колбах довели раствор до метки. Вычислите массовую долю титана в стальной проволоке, если при фотометрировании растворов получили оптические плотности $A_x = 0,27$; $A_{x+a} = 0,52$.

19. Для определения никеля с диметилглиоксимом навеску стали растворяют и количественно переносят в мерную колбу вместимостью 100 мл. Доводят дистиллированной водой раствор до метки. Отбирают 5 мл раствора и переносят в мерную колбу вместимостью 50 мл. Добавляют необходимые реагенты для образования окрашенного комплекса никеля с диметилглиоксимом и доводят дистиллированной водой раствор до метки. Фотометрируют окрашенный раствор при $l=1,0$ см, $\lambda_{эфф} = 470$ нм ($\epsilon = 1,30 \cdot 10^4$). Вычислите массу навески стали для анализа, если оптимальное значение оптической плотности составляет 0,435 и приблизительное массовое содержание (%) никеля в стали равно: 1) 0,5; 2) 1,0; 3) 5,0.

20. Вычислите молярную концентрацию раствора комплексного соединения титана с пероксидом водорода ($\epsilon = 10^4$), оптическая плотность которого равна 0,31 ($l = 1$ см).

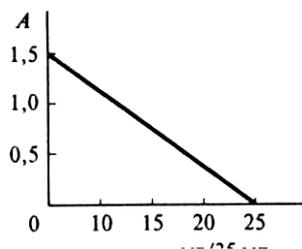
21. Для определения Сахаров в кондитерских изделиях используют способность редуцирующих Сахаров взаимодействовать с гексацианоферратом (III) калия в щелочной среде



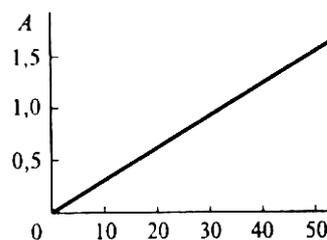
Метод основан на измерении светопоглощения гексацианоферрата калия, не вступившего в реакцию с сахаром. Навеску конфет массой 1,1094 г измельчили, перенесли в колбу вместимостью 200 мл, добавили 50 мл дистиллированной воды, нагрели для гидролиза сахарозы и осаждения нерастворимых в воде веществ, отфильтровали. Фильтрат количественно перенесли в мерную колбу вместимостью 200 мл и довели объем раствора до метки. На анализ отобрали 8 мл фильтрата, добавили 2 мл дистиллированной воды и 25 мл раствора гексацианоферрата (III) калия. При фотоколориметрировании раствора получили оптическую плотность, равную 0,4. Используя калибровочный график, рассчитайте содержание сахара в конфетах (мг/100 г).

22. Для определения FeM в воде используют способность Fe^{3+} реагировать в кислой среде с сульфосалициловой кислотой с образованием комплексов фиолетового цвета. Используя калибровочный график, рассчитайте содержание Fe^{3+} в 1 л воды, если для анализа взяли 20 мл воды, перенесли в мерную колбу вместимостью 50 мл, добавили сульфосалициловую и серную кислоты, объем

довели до метки дистиллированной водой. При фотометрировании полученного раствора оптическая плотность равна 0,3.



$C_{\text{глюкозы}}, \text{ мг} / 35 \text{ мл}$



$C_{\text{Fe}^{3+}}, \text{ мг} / 100 \text{ мл}$

11.2. Турбидиметрический анализ

Световой поток, проходя через дисперсную систему, например, взвесь мельчайших частиц твердого вещества в жидкости, часть света рассеивает твердыми частицами и в результате становится менее интенсивным (ослабляется). На этом явлении основаны *нефелометрический и турбидиметрический* методы анализа.

При нефелометрическом методе анализе измеряется интенсивность потока рассеянного света (I_p). Измерение ведут под углом 90° по отношению к падающему световому потоку (рис. V. 10).

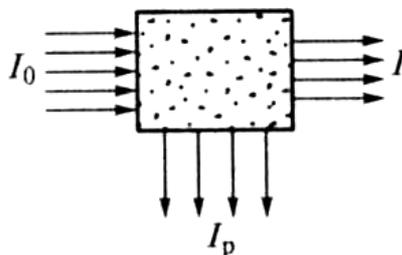


Рис. V.10. Схема прохождения светового потока через суспензию

Турбидиметрическим называют метод оптического анализа, основанный — на измерении ослабления интенсивности светового потока, прошедшего через суспензию, вследствие поглощения и рассеивания светового потока суспензией

Если какой-либо ион можно выделить в виде устойчивой суспензии труднорастворимого вещества, то для его количественного определения можно использовать турбидиметрический метод. Интенсивность светового потока, прошедшего через суспензию, определяется уравнением

$$\lg \frac{I_0}{I} = K' \frac{cld^3}{d^4 + \alpha\lambda^4}, \quad (1)$$

где I_0 — интенсивность исходного светового потока;
 I — интенсивность светового потока, прошедшего через суспензию;
 c — концентрация суспензии;
 l — толщина поглощающего слоя (кюветы);
 d — средний диаметр частиц;
 λ — длина волны светового потока;
 K', α — константы.

Для аналитических целей турбидиметрические измерения проводят при определенных и постоянных значениях K', α, d и λ . Обозначив их через k , получим

$$\lg \frac{I_0}{I} = klc \quad \text{или} \quad A = klc.$$

Коэффициент k называют молярным коэффициентом мутности. Он равен оптической плотности 1 М суспензии нерастворимого вещества, измеренной в слое толщиной 1 см. Турбидиметрический анализ менее точен, чем фотоколориметрический. Это связано с тем, что рассеивание света обусловлено не столько концентрацией рассеивающих частиц в суспензии, сколько формой, размером и характером поверхности частиц твердой фазы. Поэтому турбидиметрический анализ используют только для определения тех ионов, для которых не существует удовлетворительных колориметрических методов. Это относится главным образом к сульфат- и хлорид-ионам. Из уравнения (1) видно, что оптическая плотность раствора пропорциональна среднему диаметру частицы суспензии. На существовании подобного рода зависимости основан широко применяемый в настоящее время метод определения дисперсности частиц в суспензии.

При применении турбидиметрического анализа необходимо учитывать, что на результаты измерения оказывают влияние следующие факторы: концентрация ионов, образующих осадок; порядок смешивания растворов; скорость смешивания растворов; температура растворов; стабильность суспензии.

Поэтому в процессе выполнения работы необходимо строго выполнять все предписания рабочей методики. Для повышения стабильности суспензии необходимо вводить в суспензию защитные коллоиды — стабилизаторы суспензии. В качестве последних обычно используют растворы желатина или крахмала.

Лабораторная работа №4 **Определение концентрации хлорид-ионов**

турбидиметрическим методом

Цель работы: ознакомление с турбидиметрическим методом анализа суспензий

Сущность работы: турбидиметрическое определение концентрации хлорид-ионов основано на осаждении хлорид-ионов нитратом серебра и образовании малорастворимого соединения AgCl (суспензия хлорида серебра). Для повышения устойчивости суспензии в нее добавляют раствор желатина (природный биологический полимер — белок). Для предотвращения гидролиза хлорида серебра в суспензию вводят азотную кислоту. Определение концентрации хлорид-иона проводят методом градуировочного графика.

Приборы и реактивы: фотоэлектроколориметр «КФК-2» (рис. VI. 11); кюветы; аналитические весы; градуированная пипетка вместимостью 10 мл; мерная колба вместимостью 500 мл; мерные колбы вместимостью 50 мл; мерный цилиндр; 0,5 %-ный раствор желатина, не содержащий Cl^- ; 0,1 М раствор азотной кислоты; 0,005 М раствор нитрата серебра; стандартный раствор хлорида калия; анализируемый раствор хлорида калия.

Приготовление раствора желатина: 0,5 г желатина растворяют при нагревании в 100 мл воды, раствор отфильтровывают и охлаждают до комнатной температуры.

Приготовление раствора нитрата серебра: 0,8495 г AgNO_3 (х. ч.) растворяют в 1 л дистиллированной воды (раствор хранят в темной склянке).

Приготовление стандартного раствора хлорида калия: навеску 0,1 г KCl (х. ч.), взвешенную на аналитических весах, растворяют в мерной колбе вместимостью 500 мл и доводят объем до метки дистиллированной водой. 1 мл такого раствора соответствует приблизительно 0,1 мг хлора (действительное содержание хлора рассчитывают по массе навески).

ХОД АНАЛИЗА

Готовят стандартный раствор хлорида калия. Рассчитывают действительную концентрацию хлора в растворе, исходя из массы навески. В мерные колбы вместимостью 50 мл пипеткой последовательно помещают 2, 4, 5, 6, 7 мл стандартного раствора KCl , добавляют 10 мл азотной кислоты, 2 мл раствора желатина и 10 мл раствора AgNO_3 . Доводят объем раствора до метки дистиллированной водой и тщательно перемешивают.

Через 5 мин (время образования суспензии AgCl) растворы поочередно переносят в кювету фотоэлектроколориметра и не менее трех раз измеряют оптическую плотность. Находят среднее значение оптической плотности каждой суспензии. По полученным данным строят градуировочный график. По оси абсцисс откладывают концентрацию хлорид-ионов (в мг/мл), а по оси ординат — соответствующее среднее значение оптической плотности суспензии. Аналогично готовят суспензию хлорида серебра из анализируемого раствора KCl . Для этого определенное количество анализируемого

раствора КС1 (например, 5 мл) помещают в мерную колбу вместимостью 50 мл и выполняют аналогичные операции как для стандартного раствора. Оптическую плотность полученной суспензии измеряют после перемешивания через 5 мин. По градуировочному графику определяют содержание хлорид-иона в исследуемом растворе.

Контрольные вопросы и задачи

1. В чем сущность нефелометрического и турбидиметрического методов анализа? Чем различаются эти методы?
2. Приведите основной закон светорассеяния (уравнение Рэлея). Охарактеризуйте величины, входящие в это уравнение.
3. Что характеризует молярный коэффициент мутности?
4. Какой свет рассеивается в наибольшей степени частицами, находящимися в растворе во взвешенном состоянии: а) красный; б) желтый; в) зеленый; г) синий?
5. Укажите, какой светофильтр надо использовать для турбидиметрического изучения моодисперсной коллоидной системы с размерами частиц 400 нм, если полоса пропускания светофильтров имеет следующие параметры: фиолетовый 400—450; синий 450—480; зеленый 500—560; желтый 575—590; красный 625-700 нм?
6. С какой целью при приготовлении суспензии в рабочие растворы вводят стабилизирующие агенты? Какое вещество используют для стабилизации суспензии AgCl?
7. Для анализа, каких суспензий используют турбидиметрический и нефелометрический методы анализа?
8. Какие приборы используют для проведения нефелометрического и турбидиметрического анализов? Охарактеризуйте принцип их действия.

11.3. Инфракрасная спектроскопия

Спектрофотометрический анализ в инфракрасной области основан на поглощении излучений в инфракрасной (ИК) области. В практической инфракрасной спектроскопии измерения проводятся в интервале 0,7 - 20 мкм. Спектры поглощения в ИК области связаны с колебательно - вращательными уровнями атомов в молекуле. При поглощении фотона с энергией менее 80 кДж молекула способна лишь на изменение колебаний атомов, но не на электронный переход (не хватает энергии). Молекула переходит из одного колебательного состояния в другое.

Колебательные переходы обязательно сопровождаются вращательными, поэтому колебательная спектральная линия превращается в полосу, состоящую из множества линий. ИК спектр представляет собой набор полос поглощения. В спектре можно выделить полосы, характерные для определенных групп атомов, например метальной группы (CH_3), гидроксильной (ОН) и т. д.

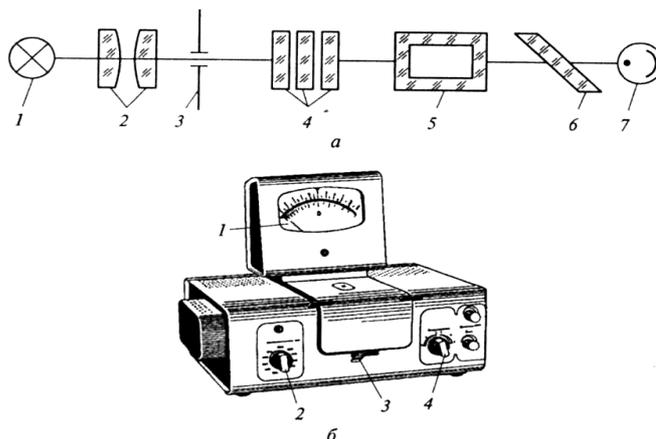


Рис. V.11. Оптическая схема (а) и внешний вид (б) фотоэлектроколориметра «КФК-2»: а – 1 – лампа, 2 – конденсор, 3 – диафрагма, 4 – светофильтры (теплозащитные и цветные), 5 – кювета, 6 – пластина, направляющая световой поток на фотоэлемент (область спектра 315 – 540 нм) и фотодиод (область спектра 590 – 980 нм), 7 – фотоэлемент. б – 1 – микроамперметр со шкалой коэффициентов пропускания, 2 – ручка введения светофильтра в световой пучок, 3 – ручка переключателя кювет в световом пучке, 4 – ручка включения фотоприемника.

Такие полосы называются характеристическими и наблюдаются в спектрах всех молекул, содержащих эти группы. Для изображения ИК спектров используют частоту (в см^{-1}), реже длину волны (в $\mu\text{м}$). Интенсивность поглощения ИК излучения, как правило, выражают величиной пропускания T (в процентах). Каждое вещество имеет свой характерный ИК спектр — важнейшую характеристику вещества (рис. V. 12). Идентичность инфракрасных спектров двух веществ свидетельствует об идентичности этих веществ. При идентификации снимают спектр исследуемого вещества, выписывают частоты поглощения, оценивают их интенсивность. Полученные данные сравнивают с табличными, пользуясь атласами спектров и учитывая возможные сдвиги полос.

Поглощение света в ИК области спектра подчиняется тем же законам, что и поглощение в видимой части спектра. Для количественного определения веществ обычно используют метод градуировочного графика. Значение ИК-спектроскопии в количественном анализе ограничено, так как определяемые концентрации веществ довольно большие, а точность результатов невысока.

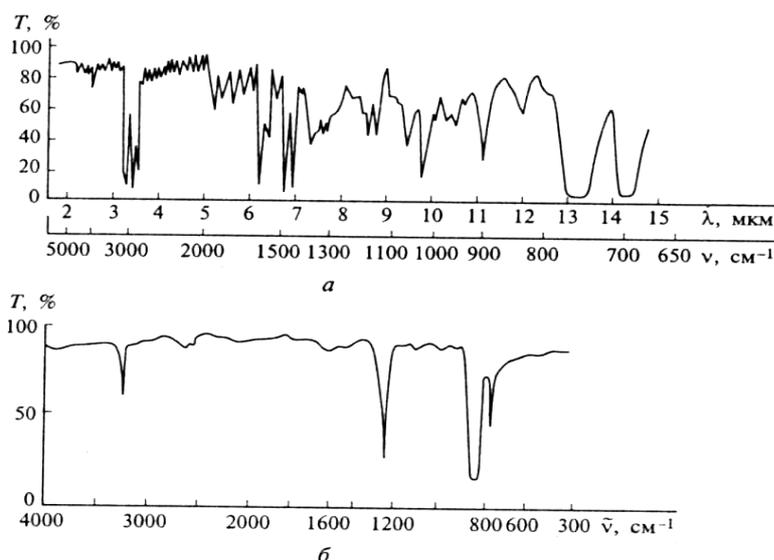


Рис. V.12. ИК спектры органических веществ: 1 – полистирол, 2 – фхлороформ (CHCl_3)

Для работы в инфракрасной области используют ИК спектрофотометры, в основе конструкции которых обычно лежит двухлучевая система (рис. V. 13). В качестве источников инфракрасного излучения чаще всего используют *штифтовую лампу Нернста* и *глобар*. Штифтовая лампа представляет собой стержень, изготовленный из смеси оксидов редкоземельных элементов. Для получения ИК излучения стержень нагревают до 1500 °С.

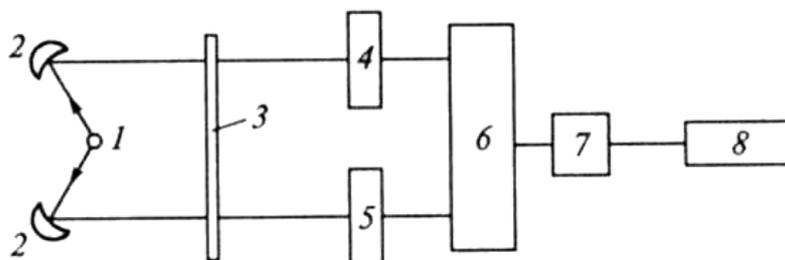


Рис. V.13. Схема инфракрасного спектрофотометра: 1 – источник ИК излучения, 2 – зеркала, 3 – модулятор, 4 – кювета для анализируемого вещества, 5 – кювета для вещества сравнения, 6 – монохроматор, 7 – детектор, 8 - индикатор

Глобар изготовляют из карбида кремния. Рабочая температура стержня 1000 - 1200 °С. Для монохроматизации светового потока используются *призмы*, изготовленные из материалов, прозрачных в ИК области спектра, и *дифракционные решетки*. Стекло не может служить материалом призмы, так как оно не обладает прозрачностью для инфракрасного излучения. Для изготовления призм используют кристаллы LiF, NaCl, KBr, CsI. Эти вещества растворимы в воде,

поэтому их надо хранить в специальных эксикаторах. Для работы с жидкими органическими веществами в качестве кюветы используют две пластинки, закрепленные в металлическом кожухе (рис. V. 14). Пробу вводят в пространство между пластинками. Для работы с водными растворами инфракрасного используют пластины из хлорида серебра.

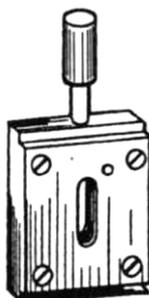


Рис. V.14. Кювета для инфракрасного спектрофотометра

Твердые пробы, для которых трудно подобрать растворитель, суспендируют в вазелиновом масле или смешивают с порошком КВг и прессуют в виде прозрачной таблетки диаметром около 13 мм и толщиной 1 мм.

В качестве детекторов применяют термопары и болометры. Детектирование сигнала в ИК области основано на выделении теплоты при возвращении молекул из возбужденного колебательного состояния в основное. Болометр преобразует тепловую энергию в электрический сигнал. В ИК спектрофотометрах, работающих по двухлучевому принципу (например, в UR-20), свет от источника излучения (глобара) проходит через кювету сравнения и исследуемого вещества. Вращение зеркала обеспечивает переменное поступление светового потока из кюветы сравнения и исследуемого вещества на монохроматизатор. Световой поток монохроматизируется и передается на высокочувствительный термоэлемент.

Разность интенсивностей световых потоков, проходящих через кювету сравнения и кювету с анализируемым веществом, преобразуется термоэлементом в переменное напряжение. Приходит в движение мотор, вводящий фотометрический клин в световой поток, проходящий через кювету сравнения, и одновременно механически связанный с ним пишущий штифт самописца. После достижения оптической компенсации и выравнивания интенсивностей на приемник излучения из обоих каналов попадает свет одинаковой интенсивности. Прибор обеспечивает, линейную развертку спектра по волновым числам и регистрирует спектр в процентах пропускания на специальной бумаге.

В любом спектрофотометре, работающем по двухлучевому принципу, свет от источника излучения делится на два световых потока: один световой поток проходит через исследуемое вещество, а другой — через раствор сравнения (например, растворитель). Если интенсивность обоих световых потоков одинакова, то сигнал детектора равен нулю. При поглощении света анализируемым веществом равенство световых потоков нарушается и в сигнале детектора возникает переменная составляющая, которая влияет на кинематическую схему прибора.

Перо самописца перемещается, причем отклонение пера от нулевой линии пропорционально пропусканию анализируемого вещества при данной длине волны. Спектр пропускания регистрируется в виде непрерывной кривой.

Лабораторная работа №5

Определение строения неизвестного органического вещества методом ИК спектроскопии

Цель работы: ознакомление с методом инфракрасной спектроскопии на примере качественного анализа органического соединения.

Сущность работы: в инфракрасной области спектра наблюдаются сигналы, соответствующие отдельным функциональным группам. Обнаружение отдельных функциональных групп проводят по их характеристическим частотам. Для структурного анализа используется следующая схема:

- 1) определяется класс органического соединения;
- 2) обнаруживаются функциональные группы (-ОН, -NH₂, -CN, -NO₂ и др.);
- 3) устанавливаются типы заместителей в ароматических соединениях; характер двойных связей.

Нормальные колебания органических молекул классифицируются по двум главным типам колебаний: скелетные колебания и колебания групп. Колебания групп обуславливают появление полос поглощения выше 1500 см⁻¹ и могут быть с достаточной степенью достоверности отнесены к определенным функциональным группам. Скелетные колебания находятся в области 800 - 1500 см⁻¹. Они возникают в результате колебаний скелета или частей молекулы. Полосы поглощения в этой области часто бывает трудно отнести к тому или иному определенному колебанию молекулы.

Важными характеристиками являются интенсивности полос поглощения. Большинство полос обладает высокой интенсивностью, поэтому в спектре наблюдаются очень сильные полосы. Наиболее полярные связи обладают более интенсивным поглощением, например связи $C = O$, $C = N$ характеризуются более интенсивным поглощением, чем связь $C = C$.

Приборы и реактивы: ИК спектрофотометр; кюветы; шприц; раствор анализируемого вещества и растворитель (по указанию преподавателя).

ХОД АНАЛИЗА

ИК спектрофотометр готовят к работе в соответствии с инструкцией. Затем снимаются спектры раствора анализируемого вещества и растворителя. С помощью таблиц характеристических частот наблюдаемые в спектре частоты относят к той или иной химической связи (и соответственно группе) в молекуле. На основании полученных данных делается предположение о строении анализируемого вещества.

Объясните, можно ли на основании расшифровки полученного ИК спектра сделать окончательный вывод о строении анализируемого вещества. Какие дополнительные исследования надо провести, чтобы подтвердить сделанное заключение?

Сравните ИК спектры раствора анализируемого вещества и растворителя. Почему в качестве растворителя рекомендовано данное вещество? Какие еще растворители можно использовать для инфракрасной спектроскопии органического вещества, который был выдан преподавателем для анализа?

Контрольные вопросы и задачи

1. В чем сущность инфракрасной спектроскопии? Почему полосы поглощения в ИК области более узкие, чем в видимой и ультрафиолетовой?
2. Какие колебания атомов могут происходить в молекуле SO_2 при поглощении фотона с энергией менее 80 кДж/моль?
3. Каков принцип работы двухлучевого спектрофотометра? Почему двухлучевые спектрофотометры более предпочтительны, чем однолучевые?
4. Какие кюветы используют для работы в ИК области? Какие материалы пригодны для изготовления кювет и призм, работающих в ИК области?
5. Какие требования предъявляются к растворителям? Какие растворители наиболее часто используются в инфракрасной спектроскопии? Каким образом можно подготовить образец для снятия инфракрасного спектра, если для него трудно подобрать растворитель?
6. Почему для получения ИК спектров предпочтительно использовать разбавленные растворы?
7. Сделайте вывод о возможном строении органического соединения, если в ИК спектре нашли полосы при следующих частотах поглощения (cm^{-1})- 3040-2960; 2874; 1613; 1595; 1488; 1450; 1395; 1215; 1110; 1072; 1013; 801 (рис. VI. 15).
8. Почему ИК спектроскопию ограничено используют для количественного определения веществ?

ХII. Хроматографические методы анализа

Хроматографический метод анализа основан на хроматографическом разделении сложных смесей на отдельные компоненты с последующим определением компонентов химическими или инструментальными методами.

Анализируемые компоненты распределяются между подвижной и неподвижной фазами, т. е. в любом из вариантов хроматографического метода обязательно наличие двухфазной системы. Подвижной фазой может быть жидкость (раствор анализируемой смеси компонентов) или газ (смесь газов или паров веществ). Неподвижной фазой служит твердое вещество или жидкость, адсорбированная на твердом веществе — носителе. Неподвижную фазу называют сорбентом. Сорбция, происходящая на поверхности сорбента, называется *адсорбцией*. Вещества могут сорбироваться в виде ионов, молекул и образовывать с сорбентом соединения различной прочности.

Своеобразие хроматографического метода разделения веществ, как динамического метода, состоит именно в том, что процесс разделения веществ происходит в условиях их движения в сорбционном поле, и это движение веществ осуществляется, как правило, через относительное движение соприкасающихся фаз. Исходя из этого, можно сформулировать основной закон хроматографии в полном соответствии с идеей М.С. Цвета (автор хроматографического метода анализа) в следующем виде: любая жидкая или газообразная смесь веществ разделяется в процессе движения ее через слой сорбента, если существуют различия в сорбционном взаимодействии между компонентами смеси и сорбентом. Чем сильнее сродство компонента к неподвижной фазе, тем сильнее он сорбируется и дольше удерживается сорбентом, а, следовательно, его продвижение в подвижной фазе происходит медленнее, чем в случае слабоадсорбирующегося вещества.

Хроматографические методы анализа можно классифицировать различными способами: в зависимости от природы сорбционного процесса, по агрегатному состоянию фаз, способу их относительного перемещения, аппаратному оформлению процесса и т. д. На рис. V. 16 приведена классификация различных видов хроматографии в зависимости от природы сорбционного процесса.

По способу относительного перемещения фаз различают фронтальную, проявительную (элюэнтную) и вытеснительную хроматографию.

По агрегатному состоянию анализируемой смеси (подвижной фазы) различают газо-адсорбционную хроматографию, распределительную газо-жидкостную хроматографию (подвижная фаза — газообразная); жидкостно-адсорбционную колоночную, тонкослойную, ионообменную, осадочную, распределительную жидкостно-жидкостную (подвижная фаза — жидкая).

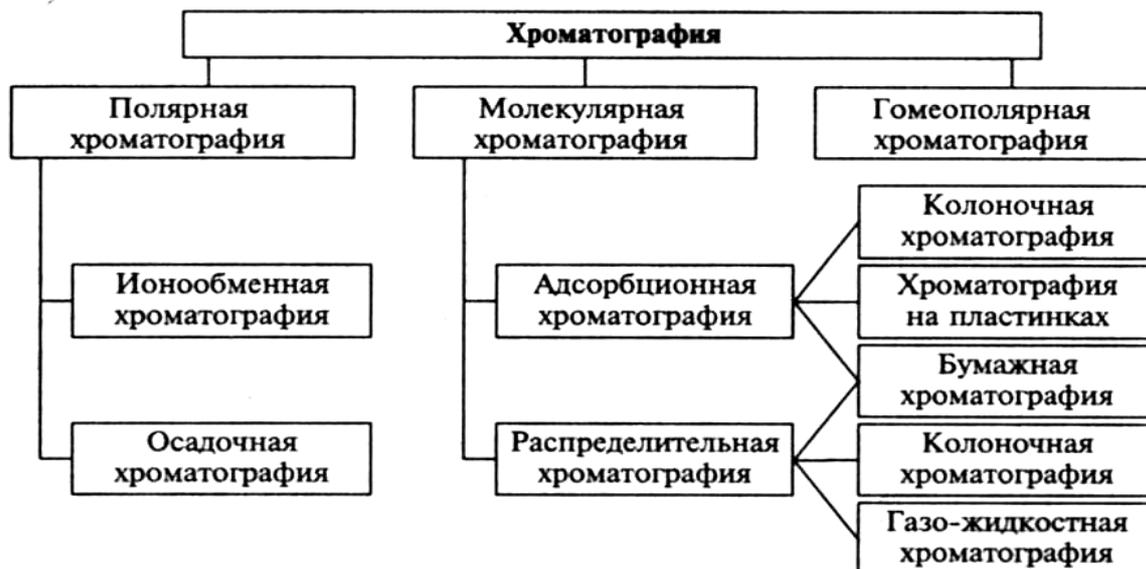


Рис. V. 16. Классификация различных видов хроматографии в зависимости от сорбционного процесса

12.1. Ионообменная хроматография

В основе ионообменной хроматографии лежит обратимый стехиометрический обмен ионов, содержащихся в хроматографируемом растворе, на подвижные ионы веществ, называемых ионитами, или ионообменниками. Разделение смеси содержащихся в растворе ионов основано на различной способности их к обмену с ионами ионита.

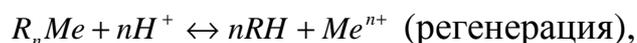
Синтетические органические ионообменники по знаку заряда обменивающихся ионов делятся на две группы: на *катиониты* и *аниониты* (существуют также амфотерные иониты — *амфолиты*, способные осуществлять одновременный обмен катионов и анионов).

К первой группе относятся вещества, обладающие свойствами кислот; они представляют собой продукты полимеризации стирола или конденсации фенола и его производных с формальдегидом. В результате специальной обработки в их состав вводятся активные кислотные группы: $-\text{SO}_3\text{H}$; $-\text{CH}_2\text{SO}_3\text{H}$; $-\text{COOH}$; $-\text{OH}$ и др. Вследствие того, что активные группы структурно связаны с органическим скелетом, они не могут переходить в раствор. Подвижными являются только водородные ионы этих групп или заменяющие их катионы. Вторую группу образуют вещества, обладающие свойствами оснований, способные к обмену анионов; это

свойство определяется присутствием в них аминных или иминных групп.

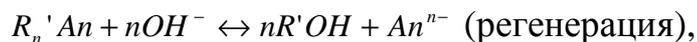
Процессы обмена и регенерации ионообменников могут быть выражены следующими уравнениями:

катионы



где RH — катионит в водородной форме; Me — катионы;

анионы



где R'OH — анионит в гидроксильной форме; An — анионы.

Ионообменный процесс можно рассматривать как гетерогенную химическую реакцию между активными группами ионообменника и ионами раствора, протекающую в соответствии с законом действия масс.

Ионообменивающие вещества, применяемые в химическом анализе, должны удовлетворять ряду требований: быть химически устойчивыми в различных средах, механически прочными в сухом и особенно в набухшем состоянии, обладать большой поглотительной способностью, обладать полной обратимостью процессов обмена.

Ионообменная способность зависит от pH среды, концентрации хроматографируемого раствора, природы поглощаемых ионов и других факторов. Ионообменный хроматографический анализ не требует сложной аппаратуры и позволяет разделять и анализировать смеси ионов с близкими свойствами.

Лабораторная работа №1

Определение ионов методом ионообменной хроматографии

а) Определение сульфатов в цементе.

Цель работы: ознакомление со стандартным методом определения сульфатов в цементе с помощью ионообменной хроматографии.

Сущность работы: в цементе сульфаты содержатся в виде солей. При пропускании водной вытяжки цемента через ионообменную колонку катион кальция обменивается на H-ионы катеонита и выделившаяся в результате ионного обмена серная кислота оттитровывается щелочью. Находящиеся в водной вытяжке кремниевая и борная кислоты не мешают определению сульфатов.

Приборы и реактивы, ионообменная колонка (можно использовать бюретку для титрования); аналитические весы; воронка; стаканы (K=250 мл); бюретка вместимостью 25 мл; коническая колба вместимостью 250 мл; стеклянная вата;

стеклянная палочка; катионит КУ-2; беззольный фильтр «белая лента»; соляная кислота, разбавленная в соотношении 1:3; 5 %-ная борная кислота; 0,1 н. раствор NaOH; метиловый оранжевый; образец цемента.

Подготовка хроматографической колонки к работе. На дно ионообменной колонки помещают кусочек стеклянной ваты и через воронку вносят катионит КУ-2 вместе с водой таким образом, чтобы частицы катеонита плотно прилегали друг к другу. Контакт катеонита с воздухом недопустим. Колонку заполняют катионитом на 2/3 объема и промывают 3 - 4 раза соляной кислотой. Скорость пропускания кислоты через колонку не должна превышать 1 капли в секунду. Затем колонка промывается водой до нейтральной реакции промывных вод по метиловому оранжевому (рис. VI. 17).

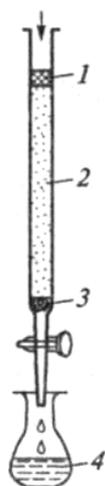


Рис. VI.17. Хроматографическая колонка с катионом КУ-2: 1 – проба (элюент), 2 – катионит, 3 – стеклянная вата, 4 – элюат

ХОД АНАЛИЗА

Навеску цемента массой 0,5 г взвешивают с точностью до 0,0001 г и помещают в стакан. Туда же прибавляют 25 мл дистиллированной воды и 1 мл 5 %-ного раствора борной кислоты. Содержимое стакана непрерывно перемешивают палочкой в течение 10 мин. Осадку дают отстояться и фильтруют прозрачный раствор через беззольный фильтр «белая лента» в стакан. Осадок в первом стакане промывают декантацией четыре раза борной кислотой и выбрасывают. Фильтрат и промывные воды перемешивают и пропускают через хроматографическую колонку со скоростью не более 2 - 3 мл/мин.

Прошедший через колонку раствор собирают в коническую колбу. По окончании фильтрации колонку промывают три раза дистиллированной водой, собирая фильтрат в ту же коническую колбу. Содержимое колбы перемешивают, добавляют метиловый оранжевый и титруют 0,1 н. раствором едкого натра до изменения окраски раствора из красного в оранжевый.

Массовую долю сульфатов (в пересчете на SO₃, в процентах) вычисляют по формуле

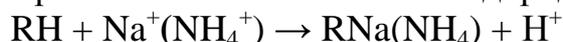
$$\omega_{(SO_3)\%} = \frac{VK \cdot 0,004 \cdot 100}{g},$$

ГДЕ v — объем 0,1 н. раствора NaOH, израсходованный на титрование, мл;
 K — поправочный коэффициент к 0,1 н. раствору щелочи;
 g — навеска цемента, г; 0,004 — титр 0,1 н. раствора NaOH по SO₃, г/мл.

б) Определение натрия и аммония при их совместном присутствии.

Цель работы: разделение и определение ионов при совместном присутствии.

Сущность работы: при пропускании раствора, содержащего ионы натрия и аммония, через катионит КУ-2 в H⁺-форме происходит реакция обмена катионов натрия и аммония на катион водорода



Из хроматографической колонки будет выходить раствор, содержащий вместо ионов натрия и аммония эквивалентное количество ионов водорода. При титровании раствора щелочью находят суммарное количество катионов. Ионы аммония определяют формальдегидным методом:



Приборы и реактивы: ионообменная колонка (можно использовать бюретку для титрования); воронка; стакан ($K=250$ мл); бюретка вместимостью 25 мл; коническая колба вместимостью 100 мл; стеклянная вата; пипетка; катионит КУ-2; метиловый оранжевый; фенолфталеин; 0,1 н. раствор NaOH; 20 %-ный раствор формальдегида; анализируемый раствор солей натрия и аммония (по указанию преподавателя).

Подготовка хроматографической колонки к работе (см. с. 122).

ХОД АНАЛИЗА

В подготовленную колонку пипеткой вносят порциями аликвоту анализируемого раствора. Раствор пропускают со скоростью не более 2 - 3 мл в минуту, добавление анализируемого раствора должно происходить с такой же скоростью. Выходящий раствор (элюат) собирают в коническую колбу. По окончании фильтрации колонку промывают дистиллированной водой до нейтральной среды по метиловому оранжевому и промывные воды присоединяют к фильтрату.

Полученный раствор титруют раствором щелочи в присутствии индикатора фенолфталеина.

В другую коническую колбу помещают аликвоту анализируемого раствора, прибавляют 5 мл раствора формальдегида и через 2 - 3 мин

Приборы и реактивы: ионообменная хроматографическая колонка 200 x 10 мл (можно использовать бюретку для титрования); коническая колба вместимостью 250 мл; пипетка вместимостью 20 - 25 мл; бюретка для титрования элюата, стакан (K= 200 мл); 0,1 н. раствор NaOH; 6 н. раствор соляной кислоты; катионит КУ-2; метиловый оранжевый; фенолфталеин; анализируемый раствор — соль кальция (по указанию преподавателя).

Подготовка хроматографической колонки |К анализу (см. с. 122).

ХОД АНАЛИЗА

В подготовленную для анализа хроматографическую колонку вносят пипеткой порциями 20 - 25 мл раствора соли кальция. Раствор пропускают через колонку со скоростью не более 2 - 3 мл |в мин, и добавление анализируемого раствора должно происходить с той же скоростью. Элюат собирают в коническую колбу |для титрования. По окончании пропускания анализируемого раствора добавляют в колонку по 2 - 3 мл воды и пропускают с той же скоростью, как и анализируемый раствор (всего 20 - 25 мл воды). Затем пропускают через колонку воду со скоростью 5 - 8 мл/мин до нейтральной среды (по метиловому оранжевому) вытекающих промывных вод, которые присоединяют к элюату. Полученный раствор титруют раствором щелочи с индикатором фенолфталеином до появления слабо-розовой окраски. Содержание ионов кальция в анализируемом растворе находят по формуле

$$g = \frac{0,1 \cdot KV_1 M_f V}{1000V_a},$$

Где g — масса ионов кальция, г;

K — поправочный коэффициент к 0,1 н. раствору NaOH;

V_x — объем 0,1 н. раствора NaOH, пошедший на титрование элюата, мл;

M_f — молярная масса эквивалента кальция, г/моль;

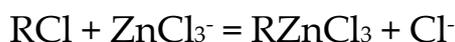
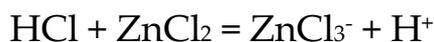
V — объем раствора соли кальция, выданный для анализа, мл;

V_a = K_{тит} — объем аликвоты раствора соли кальция, взятой для анализа, мл.

2) *Определение никеля и цинка при их совместном присутствии.*

Цель работы: познакомиться с методами количественного разделения и определения смесей ионов на анионите.

Сущность работы: при пропускании солянокислого раствора, содержащего катионы никеля и цинка через анионит, через колонку проходят только ионы никеля. Цинк в виде комплексного иона удерживается анионитом



Хлоридный комплексный анион цинка образуется при достаточно большом содержании Cl⁻-ионов в растворе пробы. Он разлагается при

взаимодействии с водой. Поэтому после отделения никеля цинк выделяют в раствор, промывая колонку водой.

Приборы и реактивы: хроматографическая колонка (можно использовать бюретку для титрования); стакан (K= 200 мл); коническая колба вместимостью 250 мл; мерный цилиндр; анионит; 6 н. соляная кислота; 2 н. соляная кислота; 6 н. раствор NaOH; сухая индикаторная смесь мурексида с хлоридом натрия; 12 %-ный раствор аммиака; 0,1 н. раствор трилона Б; аммиачно-хлоридная буферная смесь; сухая индикаторная смесь эриохрома черного Т с хлоридом натрия; универсальная индикаторная бумага.

Подготовка хроматографической колонки, выдержанный в течение суток в соляной кислоте анионит помещают в колонку. Затем промывают колонку 2 н. раствором соляной кислоты и таким же объемом дистиллированной воды со скоростью 2 мл/мин. После обработки соляной кислотой анионит переходит в солянокислую форму RC1, где R — макрокатион ионообменника.

ХОД АНАЛИЗА

Исследуемый раствор, содержащий ионы цинка и никеля, помещают в стакан, прибавляют 4 мл 6 н. раствора соляной кислоты, и смесь пропускают через колонку с анионитом со скоростью 1 мл/мин, собирая элюат в коническую колбу вместимостью 250 мл. Затем через колонку пропускают со скоростью 50 мл 2 н. соляной кислоты для полного извлечения никеля, собирая фильтрат в ту же колбу.

Для выделения цинка колонку после отделения никеля промывают малыми порциями дистиллированной воды со скоростью 1 - 2 мл/мин (каждая новая порция дистиллированной воды прибавляется только после полного вытекания из колонки предыдущей порции). Общий объем воды 100 - 125 мл. Раствор, содержащий цинк, собирают в другую колбу.

Определение никеля и цинка проводят тригонометрически.

Определение никеля. В колбу с раствором никеля добавляют 50 мл дистиллированной воды, 5 мл 6 н. раствора едкого натра, несколько мг (на кончике шпателя) сухой индикаторной смеси мурексида с хлоридом натрия и по каплям 2 %-ный раствор аммиака до достижения рН 7,0 по универсальной индикаторной бумаге. Содержимое колбы перемешивают и титруют 0,1 н. раствором трилона Б до перехода окраски в фиолетово-сиреневую. Содержание никеля в граммах (g_1) в пробе рассчитывают по формуле

$$g_1 = \frac{0,1 \cdot KVM_f}{1000},$$

Где v — объем 0,1 н. раствора трилона Б, пошедший на титрование пробы, мл;

K — поправочный коэффициент к 0,1 н. раствору трилона Б;

M_f — молярная масса эквивалента никеля ($M_{f, Ni} = 29,34$), /моль.

Определение цинка. В колбу с раствором, содержащим цинк, медленно прибавляют по каплям 12 %-ный раствор аммиака до достижения рН 7,0 по универсальной индикаторной бумаге и 4 мл аммиачной буферной смеси с рН 10,0. Затем в колбу прибавляют несколько кристалликов сухой индикаторной смеси эриохрома черного Т с хлоридом натрия; содержимое колбы перемешивают и титруют 0,1 н. раствором трилона Б до изменения окраски из винно-красной в синюю.

Содержание цинка в пробе (g_2) рассчитывают по формуле

$$g_2 = \frac{0,1 \cdot KVM_f}{1000},$$

ГДЕ K — поправочный коэффициент к 0,1 н. раствору трилона Б;
 V — объем 0,1 н. раствора трилона Б, пошедший на титрование пробы, мл;
 M_f — молярная масса эквивалента цинка ($M_f = 32,691$), г/моль.

Контрольные вопросы и задачи

1. В чем состоит сущность хроматографического анализа? Как классифицируются методы хроматографического анализа по агрегатному состоянию фаз и по методике проведения эксперимента?

2. Назовите растворители и адсорбенты, наиболее часто применяемые в хроматографии. Смеси каких веществ анализируют методом ионообменной хроматографии?

3. В чем сущность ионообменной хроматографии? Напишите реакции и стадии ионного обмена.

4. Дайте определение понятиям «катионит» и «анионит». Какие функциональные группы они содержат?

5. Каково строение катионита КУ-2? Как происходят процессы обмена и регенерации катионита КУ-2?

6. Что из себя представляют амфотерные иониты — амфолиты?

7. От каких факторов зависит ионообменная способность ионитов? Какова цель использования ионообменной хроматографии в аналитической химии?

8. Каковы достоинства и недостатки ионообменной хроматографии?

9. Через колонку, содержащую 10 г катионита, пропустили 200 мл 0,1 М раствора $ZnSO_4$. Вытекающий из колонки раствор собирали порциями по 50 мл и в каждой порции определяли содержание ионов цинка. Получили следующие значения концентраций (моль/л): I — 0,01; II — 0,034; III — 0,045; IV — 0,061; V — 0,062. Определите полную динамическую емкость катионита (моль/г).

12.2. Распределительная хроматография

Одним из решающих факторов, определяющих поведение веществ при распределительной хроматографии на бумаге или на колонке, является коэффициент распределения в данной системе фаз. Коэффициент распределения для определенного вещества и

определенной системы фаз есть величина постоянная, не зависящая от концентрации вещества: $K = c_1/c_2$, где K — коэффициент распределения, c_1 и c_2 — молярные концентрации вещества в обеих фазах.

Это различие в коэффициентах распределения компонентов разделяемой смеси между двумя несмешивающимися жидкостями и положено в основу хроматографического разделения и анализа.

Такой вид хроматографии назван жидкостно-жидкостной распределительной хроматографией (ЖЖРХ). В зависимости от природы твердого носителя жидкой неподвижной фазы и способа проведения эксперимента ЖЖРХ делят на бумажную и колоночную.

Различают три вида распределительной хроматографии: *одномерную, двухмерную и трехмерную*. Первые два вида относятся к бумажной хроматографии, так как одно- и двухмерную хроматограммы получают на бумаге; третий вид относится к колоночной хроматографии — хроматограмму получают на колонке.

12.2.1. Бумажная распределительная хроматография

Хроматография а бумаге применяется для разделения макроколичеств смеси веществ. Этот метод приобрел огромное значение в исследовании белков, углеводов, жиров, антибиотиков, гормонов, каротиноидов, алкалоидов и многих других природных соединений.

В качестве носителя неподвижной жидкой фазы в бумажной хроматографии применяется специальная фильтровальная бумага, способная удерживать в своих порах значительные количества жидкости, являющейся неподвижной фазой. Неподвижной фазой обычно служит вода.

Подвижной фазой является органический растворитель или смесь органических жидкостей и воды разных соотношениях, Подвижная и неподвижная фазы не должны смешиваться.

Для водорастворимых веществ в качестве подвижной фазы применяются органические растворители, насыщенные водой, которая служит неподвижной фазой. Нерастворимые в воде вещества должны хроматографироваться водными растворами органических веществ, а неподвижной фазой в этом случае должны быть неполярные органические соединения.

Следует отметить, что в бумажной хроматографии в одних случаях встречаются признаки распределительного механизма, в других случаях — адсорбционного. Но подавляющее большинство случаев

хроматографирования на бумаге основывается на принципе распределительной хроматографии.

Одномерная и двухмерная бумажные хроматографии могут выполняться в двух вариантах: восходящим и нисходящим потоком растворителя. Известна в настоящее время еще и горизонтальная, или радиальная, хроматография (рис. V. 18). С помощью одномерных хроматограмм не всегда удастся разделить сложные смеси веществ — в одной зоне может оказаться более одного компонента. В этом случае используют двухмерную хроматографию. Качественный анализ хроматограммы, т. е. идентификацию разделительных веществ, проводят несколькими способами. Наиболее простой — способ «свидетелей». Он заключается в том, что если параллельно с каплей анализируемой смеси на полоску бумаги нанести каплю смеси, содержащую известные вещества, то после проявления хроматограммы можно, сравнивая положение пятен компонентов анализируемой смеси с положением пятен известных соединений, идентифицировать неизвестные вещества.

Недостатком этого метода является его громоздкость, необходимость каждый раз наносить и хроматографировать искусственно приготовленную смесь известных веществ.

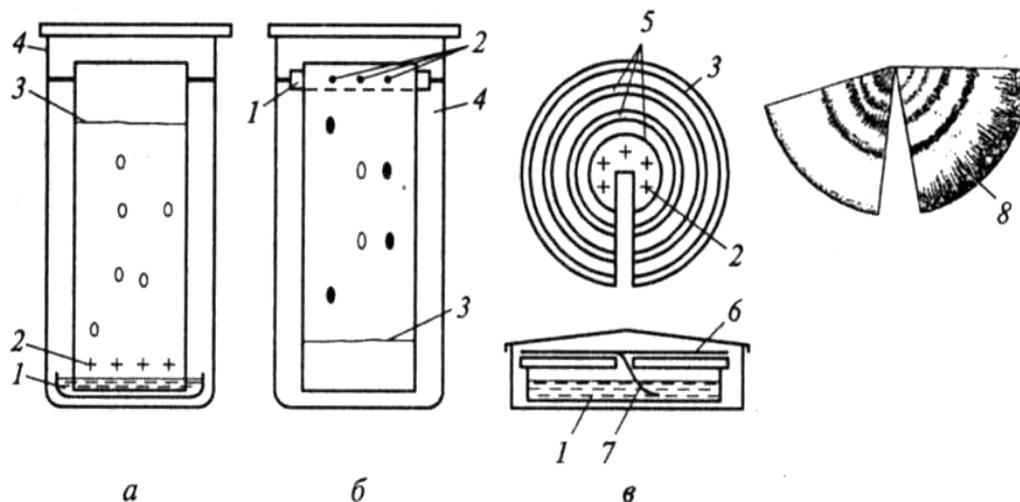


Рис. V. 18. Техника бумажной хроматографии: а — способ восходящей хроматографии (верхний конец бумаги закреплен на держателе), б — способ нисходящей хроматографии (резервуар с растворителем находится в верхней части установки), в — способ горизонтальной круговой хроматографии, 1 — резервуар с растворителем, 2 — стартовые точки, 3 — фронт растворителя, 4 — сосуд для хроматографирования, 5 — компоненты после разделения, 6 — фильтровальная бумага, 7 — фильтр, 8 — готовая круговая хроматограмма

Другим методом идентификации является определение коэффициента подвижности R_f (Ratio — отношение, f — фронт) и сравнение полученных значений R_f со значениями R_f для контрольной смеси

$$R_f = \frac{\text{скорость движения зоны одного компонента}}{\text{скорость движения фронта подвижной жидкой фазы}}$$

Величина R_f может быть определена экспериментально: на хроматограмме измеряют расстояние x_1 от линии старта вещества до центра пятен (рис. VI. 19) и расстояние от линии старта до линии фронта растворителя — x и определяют отношение: x_1/x

Величина R_f характеризует способность двух несмешивающихся жидкостей к разделению смеси веществ. Постоянство значения R_f зависит от условий проведения хроматографирования: сорта бумаги, температуры, концентрации вещества, степени насыщенности водой и др. Поэтому все анализы необходимо проводить в строго определенных и одинаковых условиях; контрольная смесь хроматографируется один раз, а затем в тех же условиях проводится хроматографирование анализируемых образцов. Таким образом, идентификацию проводят по значениям R_f .

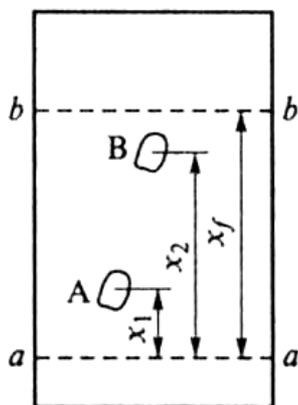


Рис. VI. 19. Схема бумажной хроматографии: a - a -стартовая линия; b - b - граница фронта растворителя в конце опыта, A , B — положение компонентов A и B в конце опыта.

Бумажная хроматография позволяет проводить не только качественный, но и количественный анализ. На специальных приборах по интенсивности окраски пятен на бумаге можно судить о том, какова концентрация исследуемого вещества в анализируемой смеси.

Лабораторная работа №1

Разделение и идентификация неорганических анионов методом круговой бумажной хроматографии

Разделение смеси анионов и их идентификацию проводят на фильтровальной бумаге, пропитанной определенными реагентами. Для получения хроматограмм хорошего качества и успешного выполнения работы знакомятся с техникой получения хроматограмм.

Техника получения бумажных хроматограмм

Для получения первичной хроматограммы каплю исследуемого раствора наносят капиллярной пипеткой на реактивную бумагу. Для этого реактивную бумагу держат в одной руке горизонтально столу (*ни в коем случае нельзя класть на стол*), капиллярную пипетку строго вертикально в другой руке, капле дают свободно падать на поверхность бумаги с высоты ~ 5 мм. После распространения раствора в радиальном направлении образуется первичная хроматограмма в виде круглого пятна. Промывание хроматограммы осуществляют путем последовательного нанесения капель дистиллированной воды или иной промывной жидкости в центр влажного пятна приемом, описанным выше.

Для окончательного формирования зоны необходимо нанести 5-6 капель промывной жидкости. *Каждую новую каплю наносят лишь после полного впитывания предыдущей.* Промытая хроматограмма является одновременно и проявленной, если образующийся осадок имеет собственную окраску. Если осадок бесцветен, то хроматограмму проявляют. Для этого хроматограмму закрепляют на планшете и обрабатывают проявителем из пульверизатора, нанося его малыми порциями путем тонкого, равномерного опрыскивания.

Следует избегать чрезмерного увлажнения хроматограммы, нанося новую порцию проявителя после полного впитывания предыдущей.

Методика анализа

При выполнении работы обращают особое внимание на положение хроматографических зон, их окраску и интенсивность, а также на изменения хроматограмм при проявлении. Сопоставляют наблюдения с характеристиками хроматографических зон анионов и их пределами обнаружения (ПО), приведенными в табл. 7 - 10. Хроматограммы сохраняют и по окончании работы предъявляют преподавателю вместе с отчетом по работе.

1. Разделение и идентификация гексацианоферрат (II)-, иодид- и роданид-ионов

Таблица 7

Разделение анионов $[Fe(CN)_6]^{4-}$, I , SCN на бумаге, модифицированной $FeCl_3$;

Анион, по (г/мл)	Характеристика зоны	Уравнения реакций
$[Fe(CN)_6]^{4-}$ $7,5 \cdot 10^{-4}$	Темно-синее пятно в центре	$Fe^{3+} + Fe(CN)_6^{4-} \leftrightarrow Fe^{2+} + Fe(CN)_6^{3-}$ $Fe^{2+} + Fe(CN)_6^{3-} + K \leftrightarrow KFeFe(CN)_6$
I , $3,7 \cdot 10^{-2}$	Синее кольцо после проявления	$2Fe^{3+} + 2I \leftrightarrow 2Fe^{2+} + I_2$
SCN , $7,7 \cdot 10^{-3}$	Красно-бурое кольцо на периферии	$Fe^{3+} + nSCN \leftrightarrow [Fe(SCN)_n]^{3-n}$

Получение хроматограммы. Готовят в маленькой пробирке смесь анионов $[Fe(CN)_6]^{4-}$, I , SCN , сливая по 1 капле соответствующих солей. На бумагу, пропитанную 3,5 %-ным раствором хлорида железа (III), наносят 1 каплю смеси и промывают первичную хроматограмму 3 каплями 0,5 М раствора соляной кислоты. Влажную хроматограмму проявляют 0,5 %-ным раствором крахмала. Идентификацию разделяемых ионов проводят на основании данных, приведенных в табл. 7.

2. Разделение и идентификация сульфид-, иодид- и бромид-ионы

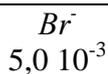
Получение хроматограммы. Готовят в маленькой пробирке смесь анионов S^{2-} , I , Br^- , смешивая по 1 капле соответствующих солей. На бумагу, модифицированную 1 %-ным раствором нитрата серебра и 1 % ным раствором хромата калия, наносят 1 каплю смеси, первичную хроматограмму промывают 5-6 каплями воды.

Идентификацию разделяемых ионов проводят на основании данных, приведенных в табл. 8.

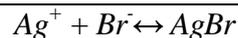
Таблица 8

Разделение анионов S^{2-} , I , Br^- на бумаге, модифицированной Ag_2CrO_4

Анион, ПО (г/мл)	Характеристика зоны	Уравнения реакций
S^{2-} $1,1 \cdot 10^{-4}$	Черное пятно в центре	$2Ag^+ + S^{2-} \leftrightarrow 2Ag_2S$
I $1,0 \cdot 10^{-3}$	Желтое кольцо	$Ag^+ + I \leftrightarrow AgI$



Бледно-сиреневое кольцо на периферии после высыхания



3. Идентификация фосфат-ионов

Получение хроматограммы. На бумагу, модифицированную 4 %-ным раствором хлорида магния, наносят 1 каплю раствора фосфата калия (натрия), 2 капли молибдата аммония и 2 капли 1,0 М раствора уксусной кислоты. Промывают первичную хроматограмму 3 каплями воды, высушивают ее над электрической плиткой.

Проявляют программу уксуснокислым раствором бензидина, после чего промывают парами аммиака. Характеристика хроматографической зоны фосфат-ионов приведены в табл. 9 (ПО = $3,0 \cdot 10^{-5}$ г/мл).

Таблица 9

Идентификация PO_4^{3-} на бумаге, модифицированной $MgCl_2$

Характеристика зоны	Уравнения реакций
Желтое пятно после высушивания	Осаждение 12-молибдофосфата аммония $PO_4^{3-} + 12MoO_4^{2-} + 3NH_4^+ + 24H^+ \leftrightarrow (NH_4)_3[P(Mo_{12}O_{40}) + 12H_2O]$
Синее пятно после проявления бензидином и выдерживания в парах аммиака	Бензидин восстанавливает часть $Mo(VI)$ в 12-молибдофосфате до $Mo(V)$, образуется молибденовая синь, бензидин при этом окисляется до бензидиновой сини

4. Идентификация бромид-ионов

Получение хроматограммы. На бумагу, пропитанную 4 %-ным раствором хлорамина Т, наносят 1 каплю раствора бромида калия (натрия). Первичную хроматограмму промывают 5 каплями 1,0 М раствора азотной кислоты и проявляют фуксинсернистой кислотой.

Таблица 10

Идентификация Br на бумаге, модифицированной хлорамином Т ($RNCINa$, где $R = H_3CC_6H_4SO_2$)

Характеристика зоны	Уравнение реакции
Фиолетовое кольцо на периферии, появляющееся после проявления фуксинсернистой кислотой	$RNCINa + H_2O \leftrightarrow RNH_2 + NaClO$ $NaClO + H^+ \leftrightarrow HClO + Na^+$ $2HClO + 2H^+ + 2Br^- \leftrightarrow Br_2 + Cl_2 + 2H_2O$ Фуксинсернистая кислота взаимодействует с бромом с образованием

	бромзамещенного красителя фиолетового цвета
--	---

Характеристика хроматографической зоны бромид-ионов приведена в табл. 10 ($PO = 6,0 \cdot 10^{-2}$ г/мл). Для того чтобы четко связать изменения на хроматограмме при проявлении с аналитическим сигналом бромид-ионов, обязательно выполняют «холостой» опыт.

5 Контрольная задача

Для выполнения контрольной задачи получают у преподавателя в химически чистую маленькую пробирку без шлифа анализируемый раствор. Проводят его хроматографирование на всех видах бумаги (см. пп.1-4 данной методики). Для идентификации компонентов сопоставляют хроматограммы анализируемой смеси с хроматограммами, полученными ранее. Следует иметь в виду, что в результате взаимного разбавления ионов для приготовления анализируемой смеси, интенсивность получаемых аналитических сигналов, как правило, несколько ниже.

Кроме того, могут появиться *посторонние аналитические сигналы*, которых раньше не было, так как хроматографирование определенных анионов проводилось лишь на соответствующих им бумагах. На эти аналитические сигналы не нужно обращать внимания, даже если они похожи на необходимые. Помните, что Вас интересуют аналитические сигналы, расположенные в определенном месте хроматограммы имеющие известную окраску и появляющиеся в строго определенный момент (сразу после получения хроматограммы или только после ее проявления). В случае затруднений при идентификации анионов рекомендуются следующие приемы:

- 1) приготовление искусственной смеси из предполагаемых анионов и ее испытание на всех видах бумаги;
- 2) проведение «холостого» опыта, т.е. испытание раствора, содержащего все идентифицированные анионы за исключением сомнительного, на соответствующей этому аниону бумаге.

Представление результатов

В отчет заносятся уравнения химических реакций, характеристики хроматографических зон и вывод о качественном составе анализируемой смеси. Хроматограммы прикладываются к отчету.

Лабораторная работа №2 **Разделение катионов и определение R_f методом бумажной хроматографии**

Цель работы: познакомиться с разделением катионов методом бумажной хроматографии с последующей идентификацией их с помощью проявителя.

Сущность работы: анализируемая смесь содержит ионы металлов. С помощью специально подобранных растворителей разделяют катионы. Затем проводят идентификацию катионов, используя проявители — вещества, реагирующие с данным катионом с образованием окрашенных соединений.

Приборы и реактивы: разделительная камера (стеклянный цилиндр с крышкой); хроматографическая бумага; песчаная баня; смесь растворителей; проявители; растворы, содержащие ионы железа (III), кобальта (II), меди (II), кадмия (II), висмута (по 2 мг соответствующего металла в 1 мл раствора или их комбинации).

Растворители: а) смесь, содержащая 87 % ацетона, 5 % воды и % концентрированной соляной кислоты; б) смесь, содержащая мл этанола, 90 мл пропанола-2, 20 мл 20 %-ной соляной кислоты.

Проявители: 25 %-ный раствор аммиака; гексацианоферрат (II) калия, 10 %-ный раствор роданида аммония; 10 %-ный раствор сульфида натрия. Примеры разделения смесей, состоящих из двух катионов:

Разделяемые пары катионы	Проявитель	Цвет зоны
	Растворитель а	
Fe (III)	$K_4[Fe(CN)_6]$	Синий
Cu (II)	$K_4[Fe(CN)_6]$	Буро-красный
Fe (III)	NH_4CNS	Красный
Co (II)	NH_4CNS	Голубой
	Растворитель б	
Cd (II)	Na_2S	Желтый
Bi (III)	Na_2S	Черный
Fe (III)	NH_4CNS	Красный
Bi (III)	Na_2S	Черный

Cd (II)	Na ₂ S	Желтый
Cu (II)	K ₄ [Fe(CN) ₆]	Буро-красный

Вырезают полоску хроматографической бумаги шириной 1,5 см длиной 20 см. На полоске бумаги проводят стартовую линию на расстоянии приблизительно 2 см от края, на которую в центре капилляром наносят каплю исследуемого раствора так, чтобы диаметр пятна не превышал трех миллиметров. Пятно обводят простым карандашом и высушивают.

В разделительную камеру (стеклянный цилиндр) помещают 10 - 15 мл растворителя. Полоску бумаги с нанесенной на нее каплей анализируемого раствора опускают в цилиндр так, чтобы ее конец был погружен в растворитель не более чем на 0,5 см. Пятно не должно касаться растворителя, а полоска бумаги — стенок цилиндра. Цилиндр закрывают крышкой.

Дают подняться растворителю на 10 - 15 см. При комнатной температуре это обычно происходит в течение 1,5 - 2 ч. Затем полоску вынимают, отмечают карандашом фронт растворителя и высушивают над горячей песчаной баней. После этого полоску опрыскивают раствором проявителя и снова высушивают. Окрашенные зоны указывают на присутствие того или иного катиона. Рассчитывают R_f. Обнаружить катионы можно и иным путем. После проведения хроматографирования и сушки полоски бумаги по известному значению Ш вычисляют высоту подъема x зоны каждого катиона:

Катион..	Co (II)	Си (II)	Cd (II)	Vi (III)	Fe (III)
R _f	0,54	0,77	0,1	0,1	0,1

Для обнаружения катиона капилляром с соответствующим проявителем прикасаются к участку хроматограммы на высоте x размещения зоны данного катиона. Появление характерной окраски подтверждает присутствие катиона в анализируемом растворе.

Контрольные вопросы и задачи

1. В чем сущность распределительной хроматографии? Охарактеризуйте бумажную хроматографию как разновидность распределительной хроматографии.
2. Какие требования предъявляются к бумаге, используемой в бумажной хроматографии?

3. Как «проявляют» хроматограмму, полученную при хроматографировании смесей неокрашенных веществ?
4. Как количественно оценивают способность различных веществ к разделению на бумаге?
5. Какое свойство разделяемых веществ характеризуется показателем R_f ? В чем его физический смысл? Какие факторы влияют на величину R_f ?
6. Как проводится хроматография на бумаге и какой простейший прибор можно для этого использовать?
7. Охарактеризуйте восходящие, нисходящие и круговые хроматограммы, полученные при хроматографировании веществ на бумаге.
8. Каковы достоинства и недостатки бумажной хроматографии?
9. Значения R_f при хроматографическом разделении ионов на бумаге в среде бутанола, насыщенного 2 М раствором HCl составляют: Cd — 0,6; Zn — 0,6; Bi — 0,5; Al — 0,1; Ca — 0,0. Какие из ионов не могут быть четко идентифицированы из смеси: а) Zn, Al, Co; б) Cd, Zn, Co; в) Bi, Al, Co?

12.2.2. Тонкослойная хроматография

Тонкослойная хроматография (ТСХ) - распространенный метод хроматографического анализа небольших количеств веществ самой разнообразной природы. К достоинствам метода следует отнести простоту, наглядность и быстроту.

В ТСХ разделение компонентов осуществляется в тонком слое сорбента, нанесенного на твердую плоскую подложку. Пластины для ТСХ можно изготавливать самостоятельно, либо использовать пластины заводского изготовления, имеющие достаточно широкий ассортимент как по типу сорбента и размерам его зерен, так и по материалу подложки (стекло, алюминиевая фольга или полимерная пленка). Для закрепления сорбента применяют гипс, крахмал, силиказоль и др. вещества, которые способны удерживать зерна сорбента на подложке. Слой сорбента должен быть равномерным по толщине в любом месте хроматографической пластинки.

В основе разделения веществ методом ТСХ лежит различие в степени сорбции-десорбции разделяемых компонентов на неподвижной фазе (сорбенте). Адсорбция компонентов осуществляется за счет ван-дер-ваальсовых сил (физическая сорбция) или химического взаимодействия адсорбента и адсорбата (хемосорбция, ионный обмен). Разделение веществ в ТСХ может осуществляться и по распределительному механизму, когда подвижная и неподвижная фазы - несмешивающиеся друг с другом жидкости. Различие в коэффициентах распределения компонентов между фазами приводит к разделению веществ.

Одним из основных показателей в ТСХ является величина R_f . Этот параметр связан с временем удерживания и зависит как от свойств

разделяемых веществ, состава подвижной фазы и сорбента, так и от условий хроматографирования. Значения R_f определяют как отношение расстояния, пройденного центром зоны вещества, к расстоянию от линии старта до фронта растворителя. Если пятно имеет круглую форму и небольшой размер, то величина R_f - рассчитывается до второго знака после запятой. Если же полученное пятно размыто и имеет неправильную форму, то R_f такого пятна вычисляют с точностью до первого знака после запятой.

Наиболее распространенным сорбентом является *силикагель* - гидратированная кремневая кислота, образующаяся при действии минеральных кислот на силикат натрия с последующей сушкой полученного золя. После размалывания золя используют фракцию определенной зернистости (обычно 5-20 мкм). Силикагель является полярным сорбентом, у которого в качестве активных центров выступают ОН-группы. Он легко сорбирует на поверхности воду и образует водородные связи.

Оксид алюминия является слабоосновным сорбентом и используется в основном для разделения соединений слабоосновного и нейтрального характера. Недостатком пластин на основе оксида алюминия является обязательная активация поверхности перед использованием в сушильном шкафу при температуре 100-150°C и низкая по сравнению с силикагелем, адсорбционная емкость слоя.

Кизельгур- сорбент, полученный из природных минералов: диатомовых земель. Сорбент обладает гидрофильными свойствами, но более низкой адсорбционной емкостью слоя по сравнению с силикагелем.

Целлюлоза - тонкослойные пластины с нанесенной целлюлозой очень эффективны для разделения сложных органических молекул. Адсорбент представляет собой в основном шарики целлюлозы диаметром 50 мкм, закрепленные на носителе крахмалом.

В *ионообменных* хроматографических пластинках в качестве адсорбента используют ионообменные смолы, содержащие четвертичный аммоний или активные сульфогруппы, участвующие в ионном обмене. Тонкослойная хроматография на такого типа пластинках проводится с подвижными фазами, содержащими сильные кислоты или щелочи. Данные пластинки эффективны для разделения высокомолекулярных и амфотерных соединений.

Вышеперечисленные сорбенты являются наиболее распространенными, но помимо них существует множество веществ, используемых как сорбенты. К ним относятся тальк, сульфат кальция, крахмал и ид. В то же время даже указанные сорбенты могут быть модифицированы для придания им новых сорбционных свойств

(пропитка сорбентов реактивами, например нитратом серебра). Именно такое разнообразие возможных фаз при минимальных затратах позволяет использовать ТСХ для огромного числа веществ.

В качестве *подвижной фазы* используют либо чистые растворители (этилацетат, бензол и т. п.), либо их смеси. Подбор подвижной фазы проводится последующим правилам.

1. Разделяемые компоненты должны иметь сравнительно небольшую растворимость в подвижной фазе (если растворимость вещества высокая, то они будут перемещаться с фронтом, при низкой растворимости - оставаться на старте). В распределительной хроматографии растворимость веществ должна быть выше в подвижной фазе, чем в неподвижной.

2. Состав подвижной фазы должен быть постоянным и легко воспроизводимым.

3. Подвижная фаза не должна вызывать химические изменения разделяемых компонентов.

4. В выбранной подвижной фазе анализируемые вещества должны иметь различные значения R_f и распределяться по всей длине хроматограммы. Значение R_f должно быть в пределах 0,05-0,85.

5. При выборе подвижной фазы необходимо учитывать природу разделяемых веществ. Так, при хроматографировании веществ, имеющих основные свойства, подвижная фаза не должна обладать кислотными свойствами, и наоборот.

По направлению движения растворителя различают *восходящую, нисходящую, двумерную и радиальную* ТСХ.

Метод восходящей тонкослойной хроматографии наиболее распространен и основан на том, что фронт растворителя поднимается по пластине под действием капиллярных сил. Для этого метода используется наиболее простое оборудование, так как в качестве хроматографической камеры можно использовать любую емкость с плоским дном и плотно закрывающейся крышкой, в которую свободно помещается хроматографическая пластинка. Метод восходящей ТСХ имеет ряд своих недостатков. Так, поднятие фронта растворителя по пластинке происходит неравномерно: в нижней части скорость движения растворителя самая высокая, а по мере поднятия фронта уменьшается. Связано это с тем, что в верхней части камеры насыщенность парами растворителя меньше, поэтому растворитель с хроматографической пластинки испаряется интенсивнее, следовательно, уменьшается его концентрация, и скорость движения замедляется. Для устранения этого недостатка по стенкам хроматографической камеры прикрепляют полоски фильтровальной бумаги, по которым поднимающаяся подвижная фаза насыщает парами камеру по всему объему.

Техника нанесения исследуемых растворов

Нанесение исследуемого вещества - простая операция, но вместе с тем, она сильно влияет на результаты хроматографирования. В ТСХ принято использовать концентрации растворов ~ 1%, хотя чувствительность метода позволяет определять вещества с гораздо меньшими концентрациями. Если в исследуемой смеси неизвестна общая концентрация компонентов, то сначала необходимо определить какое количество исследуемого раствора достаточно для получения качественных хроматограмм. Для этого на пластину наносят несколько пятен анализируемой смеси, равные по размеру, но различающиеся по количеству вещества (например, 1, 2, 5 мкл). После хроматографирования изучают форму и размеры разделенных пятен. При правильно подобранной концентрации форма пятен разделенных компонентов такая же, как и форма пятна, нанесенного на линию старта. Если пятна разделенных компонентов имеют размеры гораздо большие, чем пятно на старте, то нанесенное количество вещества слишком велико. Появление "хвостов", неправильная форма разделенных пятен говорит о чрезмерном количестве нанесенного на пластину вещества, но может быть и следствием неудачного выбора подвижной фазы. Подбором количества нанесенного вещества системы растворителей можно добиться полного разделения на одной пластинке до десяти компонентов.

Анализируемые вещества с помощью капилляров наносят на «линию старта», которая располагается на расстоянии 1-2 см от нижнего края пластины. Это связано с тем, чтобы при опускании пластины в систему не происходило растворение в ней образцов, а все нанесенное вещество подверглось хроматографированию. Размер наносимого пятна не должен превышать 1-2 мм, расстояние между наносимыми пятнами должно быть 0,5-1 см. Нанесение на пластины исследуемых веществ не должно сопровождаться разрушением сорбента (что довольно сильно влияет на качество разделения), поэтому *капля должна наноситься касанием, а не надавливанием капилляра о слой сорбента.*

Следует отметить, что на размер образующегося пятна влияет не только количество нанесенного раствора, но и полярность растворителя и его температура кипения.

После нанесения исследуемых веществ на пластинку, необходимо добиться полного удаления растворителя, так как даже его не большое содержание в исследуемом веществе может повлиять на разделение. Удаление растворителей обычно проводят естественной сушкой пластин в течение 5-10 мин.

После разделения исследуемых веществ пластины сушат. Если подвижная фаза имеет в своем составе только низкокипящие компоненты, то достаточно естественной сушки пластины в течение 3-5 мин. Если же в состав системы входят высококипящие жидкости (спирты, вода, органические кислоты и т. п.), то пластины следует сушить на воздухе не менее 10 мин или помещать в сушильный шкаф. Высушенная пластина является первичной хроматограммой исследуемых веществ.

Идентификация разделенных веществ

Для идентификации разделенных веществ в ТСХ используются следующие методы: пластинку рассматривают в видимом (если вещества окрашены) или в ультрафиолетовом свете (если вещества бесцветны). Если качество хроматограмм хорошее (отсутствие "хвостов" разделяемых веществ, хорошее разделение зон, их правильная форма), то определяют значения R_f пятен. Величины R_f в сочетании с окраской и формой пятен используются для идентификации компонентов.

Необходимо помнить, что значения R_f являются качественной характеристикой компонентов для строго определенных условий хроматографирования. Поэтому при проведении исследований веществ с предполагаемым составом применяют метод хроматографирования *со свидетелем* - известным веществом.

Для определения местоположения компонентов и идентификации конкретных соединений в ТСХ используется также проявление хроматограмм (обработка серной кислотой, парами иода и т. п.).

Достоинство ТСХ состоит и в том, что после хроматографирования каждое разделенное вещество можно в дальнейшем исследовать другими методами. Для этого необходимо снять соответствующий компоненту слой сорбента, элюировать из него вещество и исследовать его с помощью ИК- и УФ-спектроскопии, ЯМР и т. д. Метод ТСХ можно использовать и как препаративный, т.е. для наработки небольшого количества вещества, в том числе и для свидетеля.

Лабораторная работа №1

Разделение и идентификация азокрасителей методом ТСХ

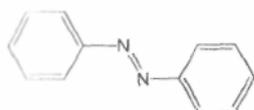
Разделение азокрасителей и их идентификацию проводят на пластинах «*Sorbfil*» (сорбент - силикагель с зернением 5-17 мкм, толщина слоя 100 мкм, связующее - силиказоль, подложка - алюминиевая фольга) с толуолом в качестве подвижной фазы.

Методика анализа

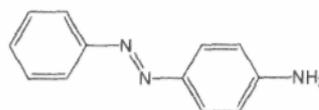
В чистые сухие маленькие стаканчики отбирают из капельниц по 3 капли растворов азобензола (2%), *p*-аминоазобензола (1 %), судана желтого (0,5 %) и судана оранжевого (0,5 %) в хлороформе. В такой же стаканчик получают анализируемую смесь.

Пластины «*Sorbfil*» размером 10x10 см аккуратно расчерчивают карандашом пополам (*по вертикали, параллельно нанесенному сорбенту*) и разрезают ножницами. На пластине простым карандашом *слегка намечают* стартовую линию на расстоянии 1-2 см от нижнего края. На стартовую линию *осторожным прикосновением* стеклянных капилляров (1-2 раза) наносят азобензол, *p*-аминоазобензол, анализируемую смесь, судан желтый и судан оранжевый. Важно, чтобы нанесенные пятна компонентов имели одинаковый размер (1-2 мм), а расстояние между ними и от края пластин было не менее 5 мм. После высыхания пластину помещают в камеру для хромато-графирования. *Во время разделения камера должна быть герметично закрыта.* После подъема фронта растворителя примерно на 2/3 по высоте пластины, ее достают, отмечают карандашом линию фронта, сушат в вытяжном шкафу.

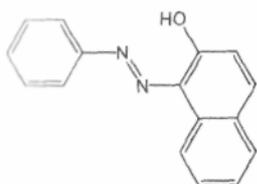
Азобензол



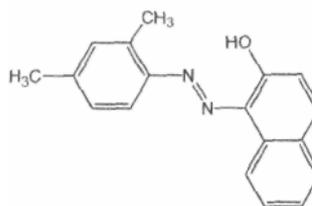
p-АМИНОАЗОБЕНЗОЛ



Судан желтый (судан I)



Судан оранжевый (судан II)



Для определения значений R_f измеряют расстояния от стартовой линии до центра каждой зоны и фронта растворителя, отношение этих двух величин и есть R_f для данного компонента. По значениям R_f , окраске и форме зон идентифицируют компоненты анализируемой смеси.

Представление результатов

В рабочий журнал заносят характеристики хроматографических зон «свидетелей» и компонентов смеси (R_f , окраска, форма) и вывод о

качественном составе анализируемой смеси. Хроматограмма прикладывается к отчету.

Объясните порядок расположения хроматографических зон азокрасителей на основании их химического строения и свойств сорбента.

Лабораторная работа №2

Разделение аминокислот методом тонкослойной хроматографии

Цель работы: познакомиться с разделением аминокислот методом тонкослойной хроматографии с последующей идентификацией их с помощью проявителя.

Сущность работы: смесь аминокислот можно разделить, используя силикагель (сорбент) и смесь *n*-бутилового и *n*-пропилового спиртов с водой (растворитель). В качестве камеры, в которой проводят разделение, применяют мелкий стеклянный кристаллизатор с притертой крышкой (рис. VI.23). Растворитель наливают непосредственно в камеру или в стеклянную кювету.

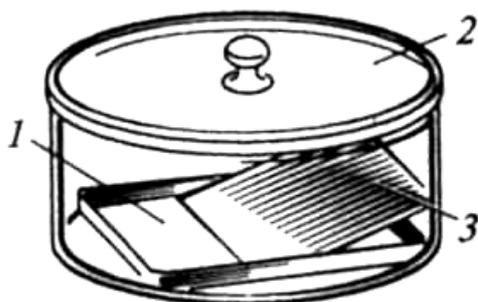


Рис. VI.23. Тонкослойная хроматография: 1 – кювета, 2 – камера, 3 – пластинка с нанесенным сорбентом

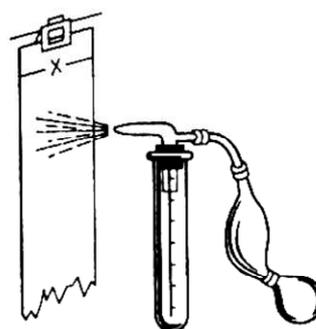
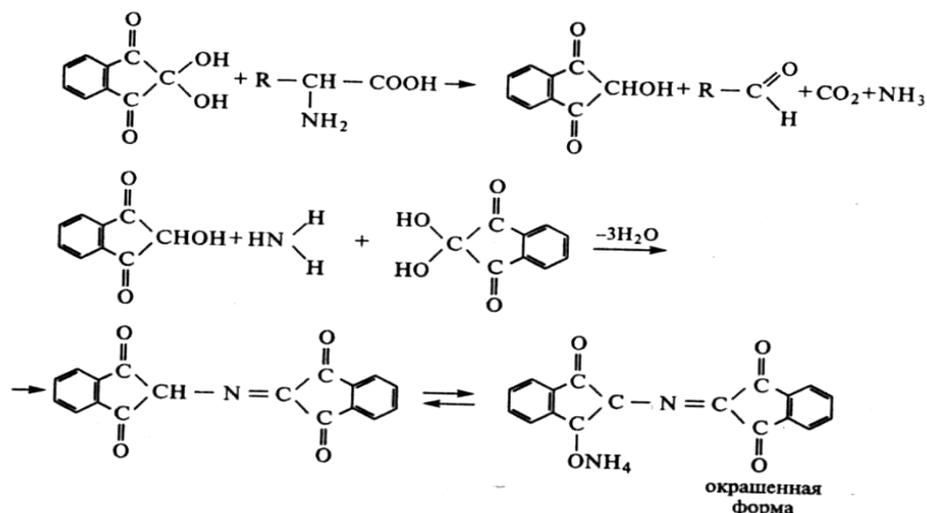


Рис. VI.24. Техника проявления хроматограммы, полученной методом ТСХ

После окончания процесса хроматографирования проявляют хроматограмму с помощью раствора нингидрина (рис. VI.24). Образование окрашенного вещества при взаимодействии α -аминокислот с нингидридом описывается уравнениями:



Образовавшееся соединение благодаря наличию сопряженных двойных связей окрашено в интенсивный сине-фиолетовый цвет.

Приборы и реактивы: пластинки с силикагелем (толщина слоя 0,5 мм); камера с пришлифованной крышкой; кювета; пипетка; пульверизатор; фильтровальная бумага; растворитель (бутанол-1, уксусная кислота, вода в соотношении 4: 1: 5 по объему или бутанол-1, пропанол-1, вода в соотношении 12:5:3 по объему); 0,2 %-ный раствор нингидрина в ацетоне; растворы индивидуальных аминокислот; раствор смеси аминокислот (по указанию преподавателя).

ХОД АНАЛИЗА

На хроматографической пластинке на расстоянии 1,5 см от нижнего края простым карандашом намечают стартовую линию. Пипеткой осторожным прикосновением, чтобы не нарушить слой адсорбента, наносят анализируемую пробу. Диаметр пятна не должен превышать 5 - 6 мм. На расстоянии 1,5 - 2 см от анализируемой пробы наносят пробы индивидуальных аминокислот («свидетели»). Расстояние между пробами должно быть не менее 1 см. После нанесения каждой пробы пластинку подсушивают. При использовании в качестве растворителя смеси бутано-ла-1, уксусной кислоты и воды компоненты сначала смешивают в указанном соотношении непосредственно перед употреблением, а после расслаивания применяют верхний слой жидкости. Верхний слой — *n*-бутанол, уксусная кислота, вода (47:13:40) наливают в качестве подвижной фазы в кювету и помещают в камеру для хроматографирования. Пластину с нанесенными на нее пробой и «свидетелями» помещают в кювету таким образом, чтобы пластинка была погружена в растворитель не более чем на 5 мм. Растворитель не должен касаться стартовой линии. Для насыщения камеры парами растворителя на задней стенке камеры прикрепляется смоченный растворителем лист фильтровальной бумаги, достигающий до дна кюветы.

Через 3 ч процесс хроматографирования заканчивают. Хроматограмму высушивают и затем для локализации анализируемых аминокислот проявляют, опрыскивая из пульверизатора, раствором нингидрина в ацетоне. Аминокислоты обнаруживаются в виде синих пятен.

Каждая аминокислота характеризуется относительной скоростью перемещения R_f которая определяется отношением

$$R_f = l_x / l_p,$$

где l_x — расстояние от линии старта до центра зоны, см;

l_p — расстояние, пройденное растворителем от линии старта до линии фронта, см.

Для количественного определения содержания аминокислот в анализируемой смеси строится калибровочная кривая зависимости площади пятна (мм^2) от количества аминокислоты (г), используемой в качестве «свидетеля». Между количеством аминокислоты и площадью пятна на пластинке должна существовать зависимость, выражаемая прямой, выходящей из начала координат.

Контрольные вопросы и задачи

1. В чем сущность тонкослойной хроматографии? Каковы преимущества тонкослойной хроматографии перед другими хроматографическими методами?

2. Что представляет собой неподвижная твердая фаза в ТСХ? Как она наносится на стеклянную или металлическую пластинку? Какие требования предъявляются к твердой фазе?

3. Какие растворители используются в ТСХ? Как осуществляется выбор растворителей?

4. Как характеризуются сорбционные свойства системы в ТСХ? Назовите известные виды ТСХ.

5. С какой целью используются в ТСХ «свидетели» (метчики)? Как осуществляется процесс тонкослойного хроматографирования? Как проявляется хроматограмма?

6. Как осуществляются в ТСХ количественные определения компонентов?

7. Для количественного определения аминокислотной кислоты в анализируемом образце использовали метод тонкослойной хроматографии. Для стандартных образцов получены следующие результаты:

Концентрация аминокислотной кислоты, мкг/0,01 мл	5,0	10,0
15,0		
Площадь пятна, мм^2	14,1	23,6
36,2		

Для построения калибровочного графика использована зависимость площади пятна от концентрации аминокислотной кислоты. Навеску массой 1,008 г растворили в мерной колбе вместимостью 100 мл. Затем 0,01 мл раствора хроматографировали методом ТСХ и получили пятно площадью 18,6 мм². Определите массовую долю аминокислотной кислоты в анализируемой навеске.

ХИИ. Электрохимические методы анализа

Электрохимические методы анализа делятся на группы (рис. V.25), основанные на: 1) использовании законов Фарадея (электролиз, кулонометрия); 2) измерении электродного потенциала системы (потенциометрия); 3) измерении тока системы (вольтамперометрия); 4) измерении электрической проводимости растворов (кондуктометрия).

Наибольшее распространение получили потенциометрия и вольтамперометрия.

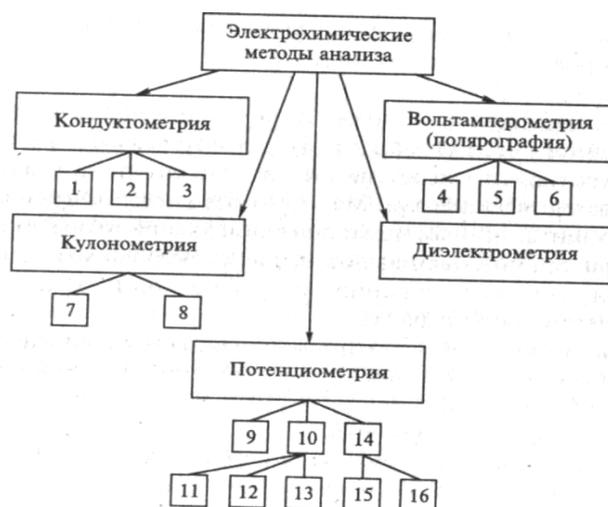


Рис. V.25. Классификация электрохимических методов анализа: 1 – прямая, 2 – косвенная, 3 – кондуктометрическое титрование, 4 – классическая полярграфия, 5 – исследование поляризационных кривых, 6 – амперометрическое титрование, 7 – потенциостатическая, 8 – гальваностатическая, 9 – редоксометрия, 10 – монометрия, 11 – рН-метрия, 12 – катионометрия, 13 – анионометрия, 14 – потенциометрическое титрование, 15 – прямое, 16 – дифференциальное

13.1. Потенциометрическое титрование и прямая потенциометрия

Потенциометрическое титрование представляет собой один из физико-химических методов титриметрического анализа. Потенциометрическое титрование основано на измерении изменения потенциала в процессе титрования. Потенциометрическое титрование отличается от обычного титриметрического метода тем, что эквивалентную точку титрования определяют не по изменению окраски индикатора, а по скачку потенциала в процессе титрования. Основная идея потенциометрического метода заключается в замене индикатора электродами, погруженными в титруемый раствор.

Электрод, погруженный в раствор, приобретает определенный потенциал, зависящий от концентрации ионов в растворе. Эта зависимость выражается уравнением Нернста:

$$E = E_0 + \frac{RT}{nF} \ln c,$$

где E — потенциал электрода, В;

E_0 — нормальный редокс-потенциал, В;

R — универсальная газовая постоянная, Дж/(моль·К);

T — абсолютная температура, К;

n — число принимаемых или отдаваемых ионом электронов;

F — постоянная Фарадея, равная 96 500 Кл/моль;

c — концентрация ионов в растворе, моль/л.

В процессе титрования потенциал электрода меняется прямо пропорционально изменению логарифма концентрации титруемого вещества или титранта.

Для измерения электродного потенциала необходимо составить гальванический элемент, состоящий из индикаторного электрода, анализируемого раствора и электрода сравнения, и измерить ЭДС этого элемента.

Индикаторным электродом называют электрод, потенциал которого зависит от концентрации определяемого иона в растворе. В титриметрическом анализе он заменяет собой кислотно-основной или редокс-индикатор. Вторым компонентом гальванического элемента является электрод сравнения, потенциал которого не зависит от природы и концентрации ионов, присутствующих в титруемом растворе. В качестве индикаторных электродов для измерения рН растворов используют стеклянный, водородный и хингидронный, для измерения редокс-потенциала — платиновый, золотой и графитовый электроды. Electroдами сравнения являются хлорсеребряный, каломельный и др. Процесс титрования изображают при помощи

кривых титрования, представляющих собой график зависимости величины рН раствора или ЭДС гальванического элемента от количества прибавленного титранта. Кривые титрования строят в координатах рН - V или ЭДС - V (рис. V. 26).

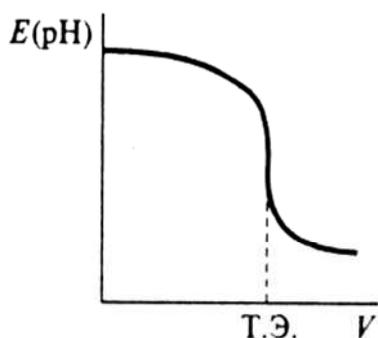


Рис. V. 26. Кривая потенциометрического титрования

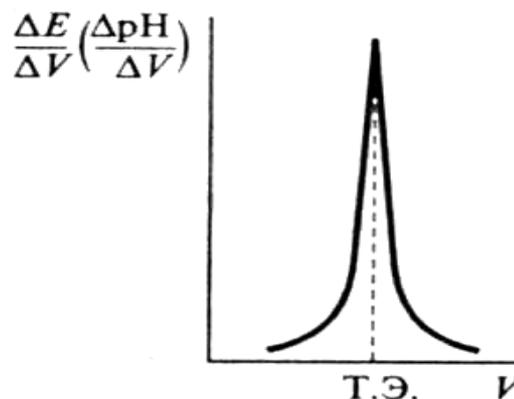


Рис. V. 27. Дифференциальная кривая потенциометрического титрования

Точку эквивалентности (Т.Э.) находят по перегибу кривой титрования. Более точно точку эквивалентности можно определить по точке пересечения ветвей дифференциальной кривой титрования, построенной в координатах $\frac{\Delta E}{\Delta V} - V$ (рис. V. 27)

В зависимости от типа используемой реакции различают несколько методов потенциометрического титрования: кислотно-основное, редокс-, в реакциях осаждения, комплексометрическое и др. В прямой потенциометрии определяют значение электродного потенциала, вычисляя затем концентрацию определяемого иона. Этот метод часто используют в рН-метрии, ионометрии. При потенциометрическом определении рН чаще всего пользуются стеклянным электродом (рис. V.28, а), представляющим собой тонкостенный шарик с толщиной стенок 0,06 - 0,1 мм, расположенный на конце стеклянной трубки. Он изготавливается из специального сорта стекла и заполняется раствором с определенным рН (0,1 н, HCl). При опускании электрода в раствор с другим значением рН на поверхности стеклянного шарика возникает потенциал (E), величина которого меняется с изменением разности рН между внутренним и внешним растворами по уравнению:

$$E = E_{ac} + V \lg c_{H^+},$$

Где $E_{ас}$ — потенциал асимметрии, связанный с различием в свойствах внутренней и внешней поверхностей стеклянного электрода.

Наиболее распространенным электродом сравнения является насыщенный хлорсеребряный электрод (рис. V.28, б). Он представляет собой серебряную проволоку, помещенную в стеклянную трубку с оттянутым концом, в который вплавлена асбестовая нить. Трубка заполнена раствором, насыщенным относительно KCl и $AgCl$. В качестве электрода сравнения может быть также использован каломельный электрод (рис. V. 28, в).

Характер изменения потенциала стеклянного электрода с изменением рН определяется путем измерения ЭДС элемента, состоящего из стеклянного и хлорсеребряного (внешнего электрода сравнения) электродов по следующей схеме:

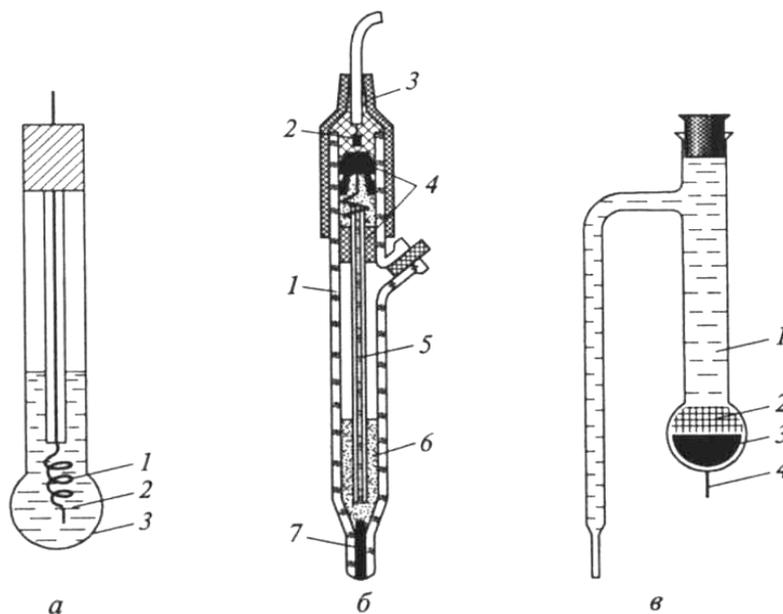
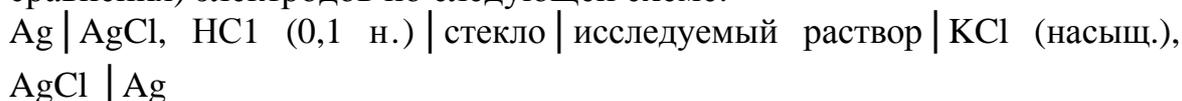


Рис. V. 28. Электроды: а – стеклянный электрод, 1 – Ag, AgCl, 2 – 0,1 н.раствор HCl; 3 – стеклянная мембрана; б – хлорсеребряный электрод, 1 – корпус, 2 – контактный электрод, 3 – колпак, 4 – резиновые пробки, 5 – электролитический ключ, 6 – насыщенный раствор KCl, 7 – контакт (асбестовая нить); в – каломельный электрод, 1 – агарагарс KCl, 2 – паста из Hg, Hg₂Cl₂, KCl, 3 – ртуть, 4 – платиновый контакт.

Достоинствами потенциометрического метода являются высокая точность и воспроизводимость определений, особенно при титровании разбавленных растворов. Потенциометрическое титрование можно

проводить в окрашенных растворах, а также анализировать смеси близких по свойствам кислот и оснований, окислителей и восстановителей без предварительного разделения.

Потенциометрическое титрование требует большей затраты времени, чем обычное титрование с цветным индикатором. Поэтому данный метод применяют только в тех случаях, когда невозможно выполнить анализ обычными приемами объемного анализа.

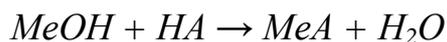
Недостатком потенциометрического метода является необходимость использования сравнительно сложной аппаратуры.

Лабораторная работа №1

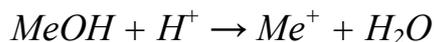
Потенциометрическое титрование слабого основания

Цель работы: ознакомление с методом потенциометрического кислотно-основного титрования.

Сущность работы: в процессе кислотно-основного титрования протекает реакция



в ионном виде:



сопровождающаяся изменением величины рН раствора. При помощи кривой титрования, построенной по результатам измерения рН раствора в процессе титрования, определяют эквивалентную точку титрования.

Приборы и реактивы: рН-метр; стеклянный и хлорсеребряный электроды; магнитная мешалка; бюретка; стакан ($V = 200$ мл); слабое основание (по указанию преподавателя); 0,1 н. раствор соляной кислоты.

ХОД АНАЛИЗА

Для выполнения потенциометрического титрования используют универсальный лабораторный рН-метр типа ЛПУ-01 с датчиком ДЛ-01 (рис. VI.29). Этот прибор представляет собой настольный многошкальный потенциометр, предназначенный для измерения рН различных растворов. Он также может применяться в качестве высокоомного вольтметра.

Элементы измерительной системы и электронный усилитель размещены в металлическом корпусе. Все управление прибором вынесено на переднюю панель. В верхней части панели располагается измерительный гальванометр, шкала которого отградуирована в единицах рН и милливольтх. Для увеличения

точности отсчета одна из шкал рН отградуирована только на четыре единицы рН с ценой деления 0,05.

Пределы измерения рН устанавливаются переключателем «Пределы измерений». В центре панели располагается переключатель «Виды работ»; он предназначен для переключения прибора из режима измерения рН в режим измерения ЭДС. При измерении рН переключатель должен находиться в среднем положении.

Электродная система рН-метра состоит из измерительного электрода и электрода сравнения.

В качестве индикаторного электрода используется стеклянный электрод. Внутри стеклянного электрода вмонтирован электрод, погруженный в раствор с постоянным значением рН (обычно хлорсеребряный электрод).

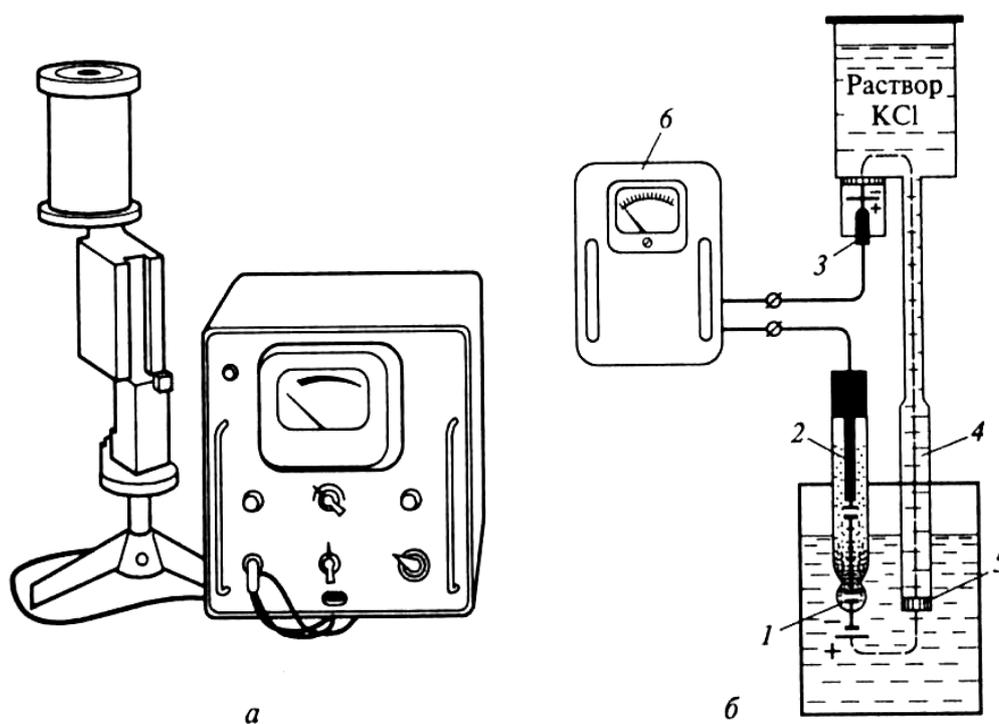


Рис. V. 29. Общий вид (а) и принципиальная схема лабораторного рН-метра ЛПУ-0,1 (б): 1 – стеклянный электрод, 2 – внутренний контактный электрод, 3 – вспомогательный электрод, 4 – электролитический контакт, 5 – пористая перегородка, 6 – ламповый усилитель.

Приводят рН-метр в рабочее состояние согласно приведенной ниже инструкции.

1. Перед началом работы переключатель «Виды работ» устанавливают в положение «рН» или «mV» в зависимости от того,

измеряют рН или ЭДС. Переключатель «Пределы измерения» должен находиться в положении «2 - 14».

2. Включают прибор, переводя тумблер в верхнем правом углу прибора в положение «Включено», за 15 - 20 мин до начала работы.

Перед измерением рН или ЭДС электроды тщательно промывают дистиллированной водой, затем ополаскивают анализируемым раствором. Аликвотную порцию анализируемого раствора помещают в стакан для титрования, добавляют 50 мл дистиллированной воды и тщательно перемешивают. Стакан ставят на магнитную мешалку и осторожно опускают в него магнитный элемент, стеклянный и хлорсеребряный электроды на 1 - 2 см ниже уровня раствора.

2. Переключатель «Температура раствора» устанавливают на деление шкалы, соответствующее температуре раствора.

3. Через 2 - 3 мин после погружения электродов в анализируемый раствор по нижней шкале микроамперметра (2 - 14) определяют приблизительное значение рН раствора.

4. Переключатель «Пределы измерения» переводят на тот поддиапазон измерения, в пределах которого находится значение рН анализируемого раствора, и по верхней шкале находят точное значение рН раствора.

Бюретку наполняют 0,1 н. стандартным раствором титранта. Затем включают мешалку и титруют содержимое стакана порциями по 0,5 мл титранта. Процесс титрования прекращают по достижении рН 2,0. Затем титрование повторяют с новой порцией анализируемого раствора. Вблизи точки эквивалентности раствор титранта прибавляют по 1 - 2 капли.

Результаты титрования сводят в таблицу:

№ п/п	Объем титранта, мл	ΔV	pH	ΔpH	$\frac{\Delta pH}{\Delta V}$
1.					
2.					
3.					

На основании полученных данных строят кривые зависимости рН от V и $\Delta pH/\Delta V$ от V , по которым определяют точку эквивалентности, эквивалентный объем раствора титранта V_K и рассчитывают нормальную концентрацию основания (N_0) моль экв/л, по формуле

$$N_0 = \frac{N_k K_k}{V_0},$$

где N_k , K_k — соответственно нормальность и поправочный коэффициент стандартного раствора титранта;

V_0 — объем аликвоты анализируемого раствора.

После окончания измерений электроды промывают водой и оставляют для хранения в стакане с дистиллированной водой. При использовании рН-метров иной конструкции подготовку прибора к работе и проведение измерений рН проводят в соответствии с инструкцией к прибору.

Контрольные вопросы и задачи

1. Какой принцип лежит в основе потенциометрического метода анализа? Приведите уравнение Нернста и объясните смысл входящих в него величин.

2. Какие виды потенциометрии используются в анализе и на чем они основаны? В чем сущность этих методов? Каковы их достоинства и недостатки?

3. Какие индикаторные электроды используются в потенциометрическом кислотно-основном титровании?

4. Какие электроды называются индикаторными электродами и электродами сравнения? Устройство стеклянного и хлорсеребряных электродов.

5. Приведите принципиальную электрическую схему установки для потенциометрического титрования.

6. Какой вид имеют кривые кислотно-основного потенциометрического титрования?

7. Вычислите рН раствора при 25 °С. В качестве индикаторного электрода использован водородный электрод, электрод сравнения — хлорсеребряный в 0,1 н. растворе HCl; $E=0,486$ В.

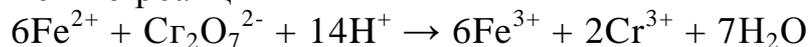
8. Постройте кривую изменения потенциалов при 20 °С в процессе титрования 0,1 н. раствора H_2SO_4 0,1 н. раствором KOH. В качестве электродов использованы хингидронный и 0,1 н. каломельный электроды.

Лабораторная работа №2

Потенциометрическое определение железа (II)

Цель работы: ознакомление с методом потенциометрического редокс-титрования.

Сущность работы: определение железа (II) основано на титровании раствора Fe (II) раствором дихромата калия по уравнению реакции



При титровании до точки эквивалентности потенциал редокс-пары Fe^{3+}/Fe^{2+} изменяется согласно уравнению

$$E = E_0 + 0,059 \frac{[Fe^{3+}]}{[Fe^{2+}]}$$

После точки эквивалентности в растворе идет только реакция $Cr_2O_7^{2-} + 14H^+ + 6e^- \rightarrow 2Cr^{3+} + 7H_2O$

и потенциал определяется потенциалом редокс-пары $Cr_2O_7^{2-} + 14H^+/2Cr^{3+} + 7H_2O$ по уравнению

$$E = E_0 + \frac{0,059}{6} \lg \frac{[Cr_2O_7^{2-}][H^+]^{14}}{[Cr^{3+}]^2}.$$

Точку эквивалентности находят потенциометрическим методом, измеряя ЭДС элемента, состоящего из индикаторного платинового электрода, опущенного в анализируемый раствор, и каломельного электрода сравнения.

Приборы и реактивы: рН-метр «ЛПУ-0,1»; платиновый и хлорсеребряный электроды; магнитная мешалка; бюретка; стакан (K=200 мл); соляная кислота (1:4), насыщенный раствор КС1; 0,1 н. раствор $K_2Cr_2O_7$; анализируемый раствор соли железа (II).

ХОД АНАЛИЗА

Прибор приводят в рабочее состояние согласно инструкции (см. лабораторную работу № 1). Аликвотную часть анализируемого раствора помещают в стакан для титрования. Туда же добавляют 50 мл раствора соляной кислоты, разбавленной в соотношении 1:4, и содержимое стакана тщательно перемешивают. Стакан ставят на мешалку; осторожно опускают в него магнитный элемент, платиновый электрод и конец электролитического ключа. Другой конец электролитического ключа опускают в стакан с насыщенным раствором хлорида калия, в который погружают насыщенный хлорсеребряный электрод.

Электролитический ключ закрепляют с помощью держателя в штативе. Электроды подключают к датчику прибора «ЛПУ-01»: платиновый — к клемме «Изм», хлорсеребряный — к клемме «Всп». Бюретку заполняют 0,1 н. раствором титранта. Затем включают мешалку и титруют анализируемый раствор, прибавляя титрант порциями по 0,5 мл. Значение ЭДС записывают в лабораторный журнал. После ориентировочного титрования строят кривую титрования $E=f(V)$ и, определив точку эквивалентности, вновь повторяют титрование. Вблизи точки эквивалентности титрант прибавляют по каплям. Результаты титрования сводят в таблицу:

№ п/п	Объем титранта, мл	ΔV	E	ΔE	$\frac{\Delta E}{\Delta V}$
1.					
2.					
3.					

На основании полученных данных строят кривые зависимости E и $\frac{\Delta E}{\Delta V}$ от V , по которым определяют точку эквивалентности.

Содержание железа (II) в пересчете на оксид железа (II) в граммах рассчитывают по формуле

$$g_{FeO} = \frac{N_{\kappa} K_{\kappa} V M_f}{1000} \cdot \frac{V_{\kappa}}{V_a},$$

где M_f — молярная масса эквивалента оксида железа (II), г/моль;

V_{κ} и V_a — соответственно общий объем и объем аликвоты анализируемого раствора, мл;

N_{κ} и K_{κ} — соответственно нормальность и поправочный коэффициент стандартного раствора титранта;

V — объем раствора $K_2Cr_2O_7$, пошедшего на титрование, мл.

Контрольные вопросы и задачи

1. Какие окислители наиболее часто используют при потенциометрическом титровании восстановителей?

2. Какой вид имеют кривые потенциометрического титрования в случае окислительно-восстановительных реакций?

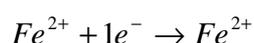
3. Как определяется точка эквивалентности на кривой потенциометрического титрования в случае окислительно-восстановительных реакций?

4. Какие электроды используются в качестве индикаторных при потенциометрическом титровании в случае окислительно-восстановительных реакций?

5. Какой электрод называется стандартным водородным электродом? Приведите его конструкцию. Достоинства и недостатки стандартного водородного электрода.

6. Каломельный электрод сравнения. Его устройство и принцип действия.

7. Составьте схему гальванического элемента, в котором протекают электродные реакции:



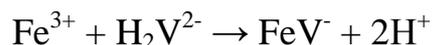
8. Постройте кривую титрования 50 мл 0,1 н. раствора сульфата меди (I) 0,1 н. раствором дихромата калия.

Лабораторная работа №3

Потенциометрическое определение железа (III)

Цель работы: ознакомление с методом потенциометрического комплексонометрического титрования.

Сущность работы: определение железа (III) по методу комплексообразования основано на титровании раствора железа (III) 0,1 н. раствором трилона Б — динатриевая соль этилендиаминтетрауксусной кислоты (комплексон III). Анион трилона Б сокращенно обозначим H_2V^{2-} . В кислой среде (pH 3 - 4) ионы железа (III) образуют с комплексонем III комплексное соединение (FeV). При этом происходит следующая реакция:



Окислительно-восстановительный потенциал определяется потенциалом окислительно-восстановительной пары $\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}$:

$$E = E_{0, \text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}} + 0,059 \lg \frac{[\text{Fe}^{3+}]}{[\text{Fe}^{2+}]}$$

После точки эквивалентности, когда все ионы железа (III) связаны в комплекс, дальнейшее прибавление титранта почти не изменяет потенциал индикаторного электрода. Для получения устойчивых равновесных потенциалов в титруемом растворе должны присутствовать ионы Fe^{2+} , которые в кислой среде практически не реагируют с H_2V^{2-} .

Точку эквивалентности находят потенциометрическим методом, измеряя ЭДС элемента, состоящего из индикаторного платинового электрода, опущенного в анализируемый раствор, и каломельного электрода сравнения.

Приборы и реактивы: рН-метр «ЛПУ-0,1»; платиновый и каломельный электроды; магнитная мешалка; электроплитка; стакан (К= 200 мл); стакан (К= 100 мл); мерная колба вместимостью 250 мл; пипетка; бюретка; соляная кислота (1:1); соляная кислота (1:4); концентрированная азотная кислота; 25 %-ный раствор аммиака; 10 %-ный раствор ацетата аммония; 10 %-ный раствор соли Мора; насыщенный раствор хлорида калия; 0,1 н. раствор трилона Б; анализируемый раствор соли железа (III) по указанию преподавателя.

ХОД АНАЛИЗА

Анализируемый раствор соли железа (III) помещают в стакан ($V = 200$ мл). Туда же добавляют 20 мл соляной кислоты, разбавленной в соотношении 1:1 и 1 - 2 мл концентрированной азотной кислоты. Раствор нагревают на плитке до кипения и кипятят в течение 15 мин. Затем в раствор добавляют по каплям 25 %-ный раствор аммиака до появления мути (осадок гидроксида железа), которую затем растворяют прибавлением по каплям раствора соляной кислоты, разбавленной в соотношении 1:4. Раствор охлаждают, количественно переносят в мерную колбу на 250 мл, доводят до метки дистиллированной водой и тщательно перемешивают.

Приводят рН-метр в рабочее состояние согласно инструкции (см. с. 150). Помещают в стакан для титрования 10 мл анализируемого раствора. Туда же добавляют 30 - 40 мл воды, по каплям 10 %-ный раствор ацетата аммония до тех пор, пока раствор не окрасится в желто-оранжевый цвет в результате гидролиза соли железа (III). Добавляют 5 - 10 капель 10 %-ного раствора соли Мора. В анализируемый раствор опускают платиновый электрод, магнитный элемент и один конец электролитического ключа. Другой конец электролитического ключа опускают в стакан ($V = 100$ мл), содержащий насыщенный раствор хлорида калия, туда же помещают насыщенный каломельный электрод (рис. V.30). Платиновый и каломельный электроды соединяют

проводом с клеммами датчика рН-метра «Изм» и «Всп» соответственно. Стакан с анализируемым раствором ставят на магнитную мешалку и титруют 0,1 н. раствором комплексона III. Вблизи точки эквивалентности потенциал устанавливается медленно, дожидаются установления равновесия и записывают установившиеся значения ЭДС.

Техника титрования и запись результатов аналогична описанным в работе № 2. Анализ выполняют в трех параллельных определениях.

Строят кривые титрования в координатах $E - V$ и $\Delta E/\Delta V - V$ и определяют объем раствора титранта, израсходованный при титровании до точки эквивалентности. Содержание железа (III) в пересчете на оксид железа (III), в граммах, вычисляют по формуле

$$g_{Fe_2O_3} = \frac{N_k K_k V M_f}{1000} \cdot \frac{V_k}{V_a},$$

ГДЕ M_f — молярная масса эквивалента оксида железа (III), г/моль;
 V_k и V_a — соответственно общий объем и объем аликвоты анализируемого раствора, мл;
 N_k и K_k — соответственно нормальность и поправочный коэффициент стандартного раствора титранта;
 V — объем раствора трилона Б, пошедшего на титрование, мл

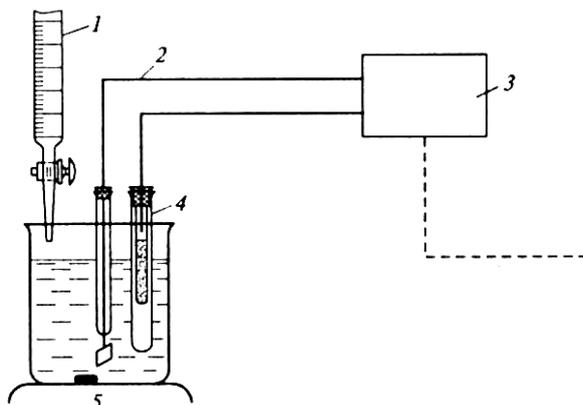


Рис. V. 30. Схема установки для потенциометрического титрования: 1 – бюретка, 2 – индикаторный электрод, 3 – потенциометр, 4 – электрод сравнения, 5 – магнитная мешалка

Контрольные вопросы и задачи

1. В чем заключаются различия методов прямой и косвенной потенциометрии? В чем преимущества косвенной потенциометрии?

- Объясните выбор электродов в данной работе.
- Приведите формулу трилона Б и комплекса трилона Б с железом (III).
- Приведите состав соли Мора. С какой целью ее используют в данной работе?

5. Какой вид будет иметь кривая титрования, если при заданном значении потенциала индикаторного электрода электрохимически активно только определяемое вещество?

- Применительно к какому электроду уравнение Нернста имеет вид

$$E = E_0 + \frac{0,059}{n} \lg \frac{a_{ок}}{a_{вос}}$$

7. Назовите соответствующие пары электродов и приведите примеры потенциометрического титрования с использованием: а) реакции нейтрализации; б) реакции осаждения; в) реакции окисления — восстановления.

13.2. Амперометрическое титрование

Вольтамперометрическими называют методы анализа, основанные на регистрации и изучении зависимости тока, протекающего через электролитическую ячейку, от внешнего наложенного напряжения. Графическое изображение этой зависимости называется вольтамперограммой. Для регистрации вольтамперограмм используют индикаторный электрод и электрод сравнения. В зависимости от типа индикаторного электрода вольтамперометрические методы принято делить на полярографию и собственно вольтамперометрию.

В вольтамперометрии в качестве электрода можно использовать любой электрод, кроме капающего ртутного, который применяют в полярографии.

Различают прямую, инверсионную и косвенную вольтамперометрию (амперометрическое титрование).

Амперометрическое титрование представляет собой разновидность классического титриметрического анализа, в котором эквивалентная точка в процессе титрования определяется по изменению тока в процессе титрования. Этот метод применим тем реакциям, в которых одно из реагирующих веществ способно окисляться или восстанавливаться на индикаторном электроде.

При амперометрическом титровании могут быть использованы реакции осаждения, окисления — восстановления и комплексообразования. В процессе амперометрического титрования раствора изменяется величина предельного диффузионного тока, проходящего через раствор при постоянной разности потенциалов между индикаторным электродом и электродом сравнения. Предельным диффузионным током является сила тока, при которой достигается полный разряд всех ионов, поступающих вследствие диффузии в приэлектродное пространство. Его величина пропорциональна исходной концентрации определяемого вещества в растворе.

Для осуществления амперометрического титрования необходимо задать на индикаторном электроде потенциал, отвечающий области диффузионного тока того вещества, которое участвует в электродном процессе и концентрация которого изменяется в процессе титрования. В качестве индикаторных электродов используются твердые электроды (платиновый, золотой, графитовый). Электродами сравнения могут служить хлорсеребряный и каломельный электроды.

Амперометрическое титрование можно проводить с двумя индикаторными электродами. Такой вид титрования называют титрованием с биметаллической парой. При этом оба электрода

погружены непосредственно в анализируемый раствор и между ними создается разность потенциалов. Чаще всего употребляются два одинаковых по размерам платиновых электрода.

Большим преимуществом метода титрования с биметаллической парой в сравнении с обычным амперометрическим титрованием является настолько резкое изменение тока в точке эквивалентности, что не требуется вычерчивать кривую титрования. Это значительно упрощает и ускоряет выполнение анализа.

Для определения концентрации анализируемого вещества в обычном варианте метода строятся кривые титрования, представляющие собой график зависимости силы тока (I), от объема прилитого титранта (V) (рис. V.32).

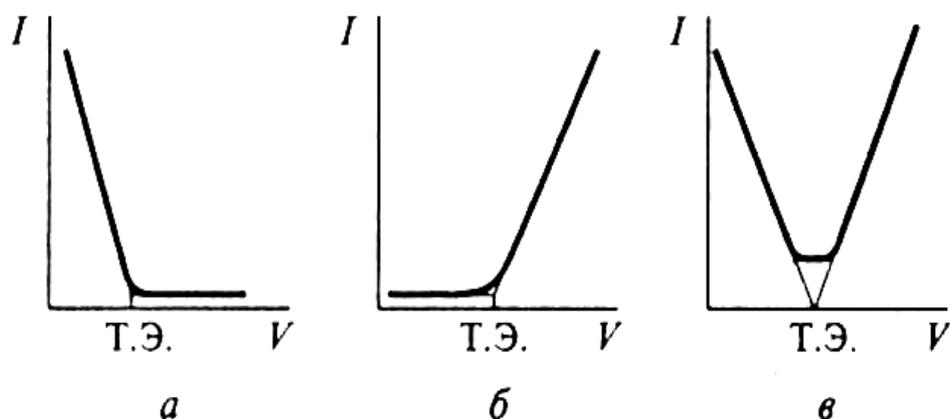


Рис. V.32. Типы кривых амперометрического титрования: а – титруемый ион восстанавливается, титрующий ион не восстанавливается; б – титрующий ион восстанавливается, титруемый ион не восстанавливается; в – титруемый и титрующий ионы восстанавливаются.

Точка эквивалентности определяется по перегибу кривой титрования. Преимущество амперометрического титрования перед другими электрохимическими методами состоит в том, что:

1) для построения кривой титрования достаточно снять несколько точек, причем эти точки можно снимать, когда в растворе имеется избыток одного из реагирующих веществ;

2) можно производить анализ катионов и анионов в более разбавленных растворах (до 10^{-6} моль/л);

3) в качестве титрантов могут применяться многие органические реактивы;

4) на результаты определений не влияют природа индифферентного электролита, характеристика капилляра и другие факторы;

5) селективность определения можно повысить, подобрав соответствующие условия для протекания химической реакции. Для амперометрического титрования характерна экспрессность. Этим методом можно анализировать мутные и окрашенные растворы.

13.3. Прямая кондуктометрия и кондуктометрическое титрование

Кондуктометрический метод анализа основан на измерении электрической проводимости растворов кислот, оснований, солей. Электрическая проводимость растворов электролитов является результатом диссоциации веществ и движения ионов под действием внешнего источника напряжения. Электрическая проводимость раствора зависит от природы электролита, его концентрации, температуры, от размеров и расположения электродов.

Чтобы можно было сравнивать между собой результаты измерений, проведенных с разными электродами, вводят понятие удельной электрической проводимости. Удельная электрическая проводимость (χ , См⁻¹ · см⁻¹) равна электрической проводимости 1 см³ раствора, находящегося между электродами с площадью поверхности 1 см², удаленными друг от друга на расстояние 1 см.

Эквивалентная электрическая проводимость (λ , См·см²/моль экв) — это проводимость раствора, содержащего 1 моль эквивалент вещества и находящегося между двумя параллельными электродами, расстояние между которыми 1 см.

Удельная и эквивалентная проводимости взаимосвязаны соотношением

$$\lambda = 1000\chi/c,$$

где c — нормальная концентрация раствора, моль экв/л.

Различают прямую кондуктометрию и косвенную (или кондуктометрическое титрование). Прямую кондуктометрию используют в том случае, если необходимо определить суммарное содержание ионов в растворе, так как электрическая проводимость является величиной аддитивной и определяется присутствием всех ионов в растворе. Прямые кондуктометрические измерения проводят для контроля качества воды, для анализа водных вытяжек из почв. Прямое кондуктометрическое определение удобно также и для серийных анализов растворов, содержащих только один электролит, особенно мутных или окрашенных растворов.

При использовании метода прямой кондуктометрии готовят серию растворов с известным содержанием анализируемого электролита и определяют их электрическую проводимость. По полученным данным строят калибровочную кривую — график зависимости удельной электрической проводимости раствора от его концентрации. Затем определяют удельную электрическую проводимость раствора неизвестной концентрации и с помощью калибровочной кривой вычисляют содержание в нем электролита.

Чаще применяют кондуктометрическое титрование. Этот метод позволяет проводить измерение концентрации электролита с высокой точностью даже в очень разбавленных растворах. Кондуктометрическое титрование основано на использовании химических реакций, в результате которых происходит заметное изменение электрической проводимости раствора вследствие образования малодиссоциирующих и малорастворимых соединений.

Находят точку эквивалентности (Т.Э.), строя график зависимости электрической проводимости от объема израсходованного титранта (рис. VI.34). В качестве примера приведена кривая кондуктометрического титрования соляной кислоты раствором NaOH (рис. VI.35). Точка пересечения нисходящей и восходящей ветвей на кривой кондуктометрического титрования соответствует точке эквивалентности.

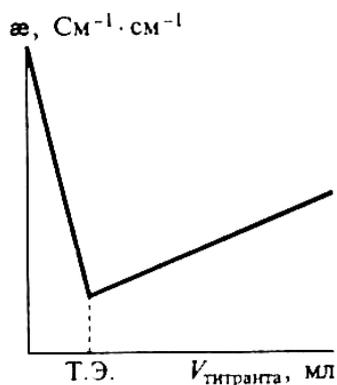


Рис. VI.34. Зависимость удельной электрической проводимости от объема пролитого титранта.

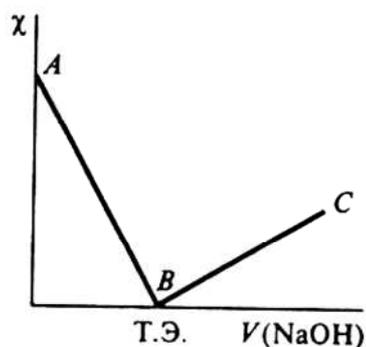


Рис. VI.35. Кондуктометрическое титрование сильной кислоты раствором щелочи

Электрическую проводимость определяют, используя мостик Уитстона, питаемый генератором (рис. VI.36). Для питания моста используется ток частотой порядка 1000 Гц. В качестве эталонного сопротивления R_m включают магазины сопротивлений типа Р-58.

Можно использовать комплектные приборы для определения электрической проводимости растворов — мосты переменного тока и кондуктометры. В прямой кондуктометрии используют ячейки с жестко закрепленными электродами (рис. VI.36, б). В методах кондуктометрического титрования используются вышеназванные ячейки или ячейки с погружными электродами (рис. VI.36, в).

При проведении анализа методом прямой кондуктометрии необходимо определять значение постоянной электролитической ячейки (k) путем измерения в данной электролитической ячейке сопротивления стандартного раствора KCl (R_{KCl}) с определенной концентрацией:

$$k = R_{KCl} \kappa_{KCl}$$

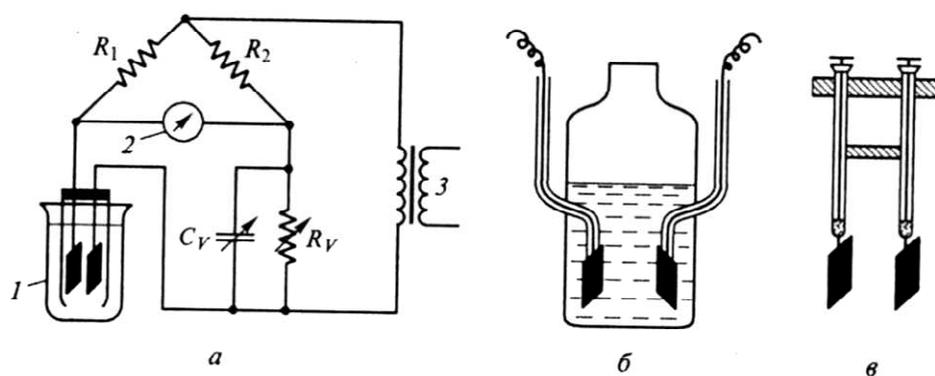


Рис. VI.36. Установка для измерения электрической проводимости: а – схема установки, 1 – измерительная ячейка, 2 – нуль-гальванометр, 3 – источник переменного тока, C_V – переменная емкость, R_V – переменное сопротивление, R_1 , R_2 – постоянное сопротивление, б – ячейка с жестко закрепленными электродами, в – погруженные электроды

Значение κ_{KCl} растворов хлориды калия различной концентрации в зависимости от температуры:

Концентрация	Температура, °C		
	15	20	25
1 н.	0,09252	0,10207	0,11180
0,1 н.	0,01048	0,01167	0,01288
0,01 н.	0,001147	0,001278	0,001413

Электролитическую ячейку заполняют раствором хлорида калия известной концентрации, например 0,1 н., и измеряют его

электрическую проводимость. Удельная электрическая проводимость 0,1 н. раствора хлорида калия при температуре измерения, например, 20 °С приведена выше. Подставляя в формулу найденные значения, находят значение постоянной электролитической ячейки.

При проведении кондуктометрического титрования константу ячейки определять не надо.

Лабораторная работа №1

Кондуктометрическое определение содержания водорастворимых солей в почве

Цель работы: ознакомление с методом прямой кондуктометрии.

Сущность работы: в почве содержатся различные соли минеральных и органических кислот. Некоторые из них хорошо растворимы в воде, т. е. являются электролитами. В воде эти соли диссоциируют на ионы, которые находятся в беспорядочном движении. Когда в растворе создается электрическое поле, ионы начинают двигаться в определенном направлении, перенося электрические заряды. Чем больше ионов участвует в переносе зарядов, тем больше электролитическая проводимость раствора (до определенной концентрации солей в растворе). Прямым кондуктометрическим измерением определяется суммарное содержание ионов в водной вытяжке из почвы.

Приборы и реактивы: реохордный мост и электролитическая ячейка с двумя платиновыми электродами или комплектный прибор для определения электрической проводимости; стакан ($K = 100$ мл); мерные колбы вместимостью 50 мл; стеклянная палочка; фильтр, воронка для фильтрования; образец почвы; 0,1 н. стандартный раствор KCl .

Для построения калибровочного графика в мерных колбах вместимостью 50 мл методом разбавления 0,1 н. стандартного раствора KCl готовят пять растворов KCl с концентрациями: 0,01; 0,005; 0,001; 0,0005; 0,0001 н. Затем измеряют сопротивление каждого раствора, начиная с самого разбавленного.

Для определения константы электролитической ячейки (k) измеряют сопротивление 0,1 н. раствора KCl . По уравнению (1) рассчитывают константу электролитической ячейки, выбирая в зависимости от температуры значение удельной электрической проводимости 0,1 н. раствора KCl . По результатам измерений строят калибровочный график, откладывая на оси абсцисс концентрацию растворов KCl , а по оси ординат — электрическую проводимость этих растворов.

По заданию преподавателя готовят водную вытяжку из почвы: 2 - 3 г почвы помещают в стакан, приливают 40 мл дистиллированной воды и перемешивают в течение 10 - 15 мин. Отделяют твердую фазу фильтрованием; фильтрат помещают в мерную колбу вместимостью 50 мл и доводят дистиллированной водой до метки. Измеряют сопротивление анализируемого раствора, рассчитывают его электрическую проводимость и по калибровочной кривой находят концентрацию растворимых солей в водной вытяжке из почвы.

Контрольные вопросы и задачи

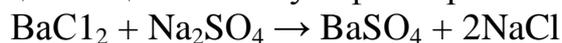
1. В чем сущность кондуктометрического метода анализа?
2. Дайте определение понятиям: а) удельная электрическая проводимость раствора; б) эквивалентная электрическая проводимость раствора. Приведите уравнение, связывающее удельную и эквивалентную электрические проводимости.
3. Как влияют на электрическую проводимость растворов следующие факторы: а) природа электролита и растворителя; б) концентрация электролита (сильного, слабого); в) температура?
4. В чем причины аномальной подвижности иона гидроксония? Каково соотношение между абсолютной скоростью движения ионов и подвижностью. Сформулируйте закон Кольрауша.
5. Что из себя представляет электролитическая ячейка? Как определяют постоянную электролитической ячейки? Почему в случае кондуктометрического титрования надобность в постоянной электролитической ячейке отпадает?
6. Назовите области применения прямой кондуктометрии и кондуктометрического титрования.
7. Назовите достоинства и недостатки прямой кондуктометрии и кондуктометрического титрования.

Лабораторная работа № 2

Определение содержания хлорида бария методом кондуктометрического титрования

Цель работы: ознакомление с методом кондуктометрического титрования.

Сущность работы: в анализируемом растворе содержатся ионы бария и хлора. В процессе титрования хлорида бария сульфатом натрия содержание ионов в растворе меняется. Образуется нерастворимое и малодиссоциирующее вещество — сульфат бария



Вместо ионов бария в растворе появляется эквивалентное количество ионов натрия. Подвижность ионов натрия меньше, чем подвижность ионов бария, поэтому электрическая проводимость раствора снижается. В точке эквивалентности все ионы бария выпадают в осадок в виде сульфата бария, и электрическая проводимость раствора

минимальная. При дальнейшем прибавлении сульфата натрия концентрация ионов в растворе повышается, и электрическая проводимость раствора возрастает. Ход кондуктометрического титрования можно представить в виде кривой (см. рис. VI.34). Точка эквивалентности соответствует излому на кривой титрования.

Приборы и реактивы: реохордный мост и электролитическая ячейка с двумя платиновыми электродами или комплектный прибор для определения электрической проводимости; магнитная мешалка; стакан (K = 100 мл); пипетка; бюретка; 0,1 н. раствор сульфата натрия; анализируемый раствор хлорида бария.

ХОД АНАЛИЗА

Анализируемый раствор хлорида бария с помощью пипетки помещают в ячейку для титрования или в стакан с погруженными в него электродами (рис. VI.37). Перемешивают раствор с помощью магнитной мешалки. В бюретку наливают 0,1 н. раствор сульфата натрия и титруют анализируемый раствор хлорида бария. После введения каждой порции титранта измеряется электрическая проводимость раствора.

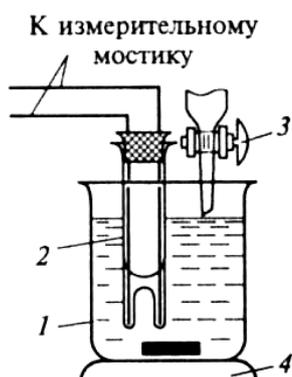


Рис. VI.37. Установка для кондуктометрического титрования: 1 – стакан, 2 – электроды, 3 – бюретка, 4 – магнитная мешалка

Первое титрование проводится для определения приблизительного количества титранта, необходимого для установления точки эквивалентности, поэтому раствор титранта можно добавлять порциями по 1 мл. Второе и третье титрования проводят, прибавляя сначала титрант порциями по 1 мл, а по мере приближения к точке эквивалентности — по 0,5 мл. По результатам титрования строят кривую титрования в координатах $\kappa - V_{\text{титранта}}$.

Минимальная электрическая проводимость соответствует точке эквивалентности.

Концентрацию анализируемого вещества (BaCl_2) вычисляют по расчетной формуле прямого объемного титрования

$$N_{\text{BaCl}_2} = \frac{N_m V_m}{V_{\text{BaCl}_2}},$$

где N_{BaCl_2} — нормальность раствора BaCl_2 , моль экв/л;

N_T — нормальность раствора Na_2SO_4 , моль экв/л;
 V_T — объем раствора Na_2SO_4 , пошедший на титрование $BaCl_2$, мл;
 K_{BaCl} — объем раствора $BaCl_2$, взятого на анализ, мл.

Контрольные вопросы и задачи

1. Каковы преимущества и недостатки кондуктометрического титрования в сравнении с прямой кондуктометрией?
2. Можно ли для упрощения расчетов при построении кривой кондуктометрического титрования вместо удельной электрической проводимости взять обратную ей величину — сопротивление раствора? Как в этом случае будет выглядеть кривая титрования хлорида бария раствором сульфата натрия?
3. Какие реакции можно использовать в кондуктометрическом титровании?
4. Приведите примеры кривых кондуктометрического титрования.
5. Как определяется точка эквивалентности при кондуктометрическом титровании? Как производится расчет концентрации анализируемого вещества?
6. Можно ли методом кондуктометрического титрования анализировать смесь сильной и слабой кислот?
7. В чем сущность высокочастотного титрования? Каковы его преимущества при проведении измерений в агрессивных средах; при анализе смолистых веществ? Какие электроды используются в методе высокочастотного титрования?
8. При титровании 50 мл соляной кислоты 2 н. раствором КОН были получены результаты:

Объем раствора КОН, мл	3,2	6,0	9,2	15,6
20,0	23,4			
Удельная электропроводность, $См^{-1} * см^{-1}$	3,1	2,6	1,8	1,6
2,4	2,9			

Определите нормальность соляной кислоты.

РЕКОМЕНДОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

1. Золотов Ю. А., Дорохова Е. Н., Фадеева В. И. и др. Основы аналитической химии. М: Высш. шк., 2004 (2000, 2002).- Кн. 1, 2.
2. Васильев В. П. Аналитическая химия. М.: Дрофа, 2005 (Высш. шк., 2000, 2002, 2004). - Т. 1, 2.
3. Лавренова Л. Г., Миронов И. В., Федотова Т. Д. и др. Основы аналитической химии. Новосибирск: НГУ, 2005.
4. Скуг Д., Уэст Д. Основы аналитической химии. М.: Мир, 1979. Т. 1,2.
5. Лайтинен Г. А. Химический анализ. М.: Химия, 1979.
6. Фритц Дж., Шенк Г. Количественный анализ. М.: Мир, 1978.
7. Алексеев В. Н. Курс качественного химического полумикроанализа. М.: Альянс, 2007.
8. Основы аналитической химии. Практическое руководство/ Под ред. Ю. А. Золотова. М.: Высш. шк., 2001.
9. Васильев В. П., Морозова Р. П., Кочергина Л. П. Практикум по

аналитической химии. М.: Химия, 2000.

10. Лурье Ю. Ю. Справочник по аналитической химии. М.: Альянс, 2007 (Химия, 1989).

11. Лавренова Л. Г., Миронов И. В., Берус Е. И. Справочные данные для расчетов в аналитической химии. Новосибирск: НГУ, 2006 (2000)

Приложение

Таблица 1. Способы переведения в раствор важнейших видов анализируемого материала

№ п/п	Анализируемый материал	Реактив	Способ переведения в раствор
1	Алюминий и его сплавы	HCl, 18 %-ный раствор	Растворение
		NaOH, 20 %-ный раствор	То же
2	Алюминия оксид и руды	Смесь Na ₂ CO ₃ и K ₂ CO ₃ в соотношении 1 : 1	Сплавление в платиновом тигле при 950 °С с последующим растворением в конц. HCl
3	Железо и его сплавы	HCl, 18 %-ный раствор	Растворение
		HNO ₃ , 35 %-ный раствор	То же
		H ₂ SO ₄ , 20 %-ный раствор	—>—
4	Железа оксид и его руды	Конц. HCl	—>—
		Плавленный KHSO ₄	Сплавление при 600 °С с последующим растворением в 20 %-ной H ₂ SO ₄
5	Известняки и доломиты	HCl, 18 %-ный раствор	Растворение
6	Гипс	См. №2	Сплавление в платиновом тигле при 950 °С с последующим растворением сплава в холодной воде, тщательной промывкой осадка водой и его растворением в 18 %-ной HCl
7	Фосфориты	Царская водка	Растворение
		Конц. H ₂ SO ₄	То же
8	Магний и его сплавы	HCl, 18 %-ный раствор	—>—

Продолжение табл.

№ п/п	Анализируемый материал	Реактив	Способ перевода в раствор
		H_2SO_4 , 20 %-ный раствор	—»—
9	Марганец и его сплавы	HCl , 18 %-ный раствор	—»—
		Конц. H_2SO_4	—»—
10	Медь и ее сплавы	HNO_3 , 35 %-ный раствор	—»—
		Смесь конц. HCl и HNO_3 в соотношении 2 : 1	—»—
		Конц. H_2SO_4	—»—
11	Кобальт и его сплавы	HCl , 18 %-ный раствор	—»—
12	Никель и его сплавы	HNO_3 , 35 %-ный раствор	—»—
13	Олово и его сплавы	Конц. H_2SO_4	—»—
14	Свинец и его сплавы	CH_3COOH , 98 %-ный раствор	—»—
		HNO_3 , 35 %-ный раствор	—»—
15	Свинца сульфат	См. №2	См. № 6
16	Серебро и его сплавы	HNO_3 , 35 %-ный раствор	Растворение
17	Титан и его сплавы	HCl , 18 %-ный раствор	То же
18	Хром и его сплавы	H_2SO_4 , 40 %-ный раствор	—»—
19	Цинк и его сплавы	HCl , 18 %-ный раствор	—»—
20	Ферросплавы	HNO_3 , 35 %-ный раствор	—»—
		H_2SO_4 , 20 %-ный раствор	—»—
		Смесь 40 %-ной HF и конц. HNO_3 в соотношении 1 : 10	Растворение при нагревании с последующим упариванием

Окончание табл.

№ п/п	Анализируемый материал	Реактив	Способ перевода в раствор
21	Зола	Na_2O_2	Сплавление в никелевом тигле при 700°C с последующим растворением в горячей воде
22	Металлургические шлаки:	Na_2CO_3	См. № 2
	а) основные	Конц. HCl	Растворение
	б) кислые	См. № 2	Сплавление при 1000°C
23	Цементы	Конц. HCl	Растворение
		См. № 2	См. № 2
24	Стекло	Смесь 40 %-ной HF и конц. H_2SO_4 в соотношении 20 : 1	Растворение
25	Силикаты	Конц. HCl	То же
		Смесь 40 %-ной HF с конц. H_2SO_4 и водой в соотношении 10 : 2 : 2	— —
		Смесь NH_4Cl и CaCO_3 в соотношении 1 : 8	Спекание при 550°C с последующим растворением в 20 %-ной HCl
		См. № 2	См. № 2

Таблица 2. Растворимость (Р) и произведение растворимости (ПР) некоторых малорастворимых веществ

Вещество, формула	Р, моль/л	ПР
Хлориды		
AgCl	$1,2 \cdot 10^{-5}$	$1,56 \cdot 10^{-10}$
Cu_2Cl_2	$4,3 \cdot 10^{-4}$	$1,8 \cdot 10^{-7}$
Hg_2Cl_2	$6,5 \cdot 10^{-7}$	$1,1 \cdot 10^{-18}$
PbCl_2	$3,9 \cdot 10^{-2}$	$2,4 \cdot 10^{-4}$
Бромиды		
AgBr	$8,8 \cdot 10^{-7}$	$7,7 \cdot 10^{-13}$
CuBr	$7,3 \cdot 10^{-5}$	$5,3 \cdot 10^{-9}$
Hg_2Br_2	$2,8 \cdot 10^{-8}$	$5,2 \cdot 10^{-23}$

Продолжение 1

Вещество, формула	P, моль/л	ПР
PbBr ₂	$2,6 \cdot 10^{-2}$	$7,4 \cdot 10^{-5}$
Иодиды		
AgI	$1,2 \cdot 10^{-8}$	$1,5 \cdot 10^{-16}$
CuI	$1,05 \cdot 10^{-6}$	$1,1 \cdot 10^{-12}$
Hg ₂ I ₂	$2,2 \cdot 10^{-10}$	$4,5 \cdot 10^{-29}$
PbI ₂	$1,3 \cdot 10^{-3}$	$8,7 \cdot 10^{-9}$
Сульфиды		
AgS	$3,4 \cdot 10^{-17}$	$1,6 \cdot 10^{-49}$
Bi ₂ S ₃	$1,7 \cdot 10^{-15}$ (18°C)	$1,6 \cdot 10^{-72}$
CdS	$6 \cdot 10^{-15}$ (18°C)	$3,6 \cdot 10^{-29}$
CoS (α)	$5,5 \cdot 10^{-12}$	$3,1 \cdot 10^{-23}$
CuS	$1,8 \cdot 10^{-19}$	$3,2 \cdot 10^{-38}$
Cu ₂ S	$4,1 \cdot 10^{-17}$	$2,6 \cdot 10^{-49}$
FeS	$2,0 \cdot 10^{-10}$	$4,0 \cdot 10^{-20}$
HgS	$6,3 \cdot 10^{-27}$ (18°C)	$4,0 \cdot 10^{-53}$
Hg ₂ S	$3,0 \cdot 10^{-23}$	$1,0 \cdot 10^{-45}$
MnS	$3,1 \cdot 10^{-8}$ (18°C)	$1,4 \cdot 10^{-15}$
NiS (α)	$5,5 \cdot 10^{-11}$ (18°C)	$3,0 \cdot 10^{-21}$
PbS	$8,2 \cdot 10^{-15}$	$6,8 \cdot 10^{-29}$
Sb ₂ S ₃	$2,0 \cdot 10^{-6}$	$3,0 \cdot 10^{-27}$
SnS	$1,0 \cdot 10^{-14}$	$1,0 \cdot 10^{-28}$
ZnS	$2,8 \cdot 10^{-13}$ (20°C)	$7,9 \cdot 10^{-26}$
Сульфаты		
Ag ₂ SO ₄	$2,6 \cdot 10^{-2}$	$7,7 \cdot 10^{-5}$
BaSO ₄	$1,0 \cdot 10^{-5}$	$1,08 \cdot 10^{-10}$
CaSO ₄	$7,8 \cdot 10^{-3}$	$6,1 \cdot 10^{-5}$
SrSO ₄	$5,3 \cdot 10^{-4}$	$2,8 \cdot 10^{-7}$
Hg ₂ SO ₄	$7,9 \cdot 10^{-4}$	$2,8 \cdot 10^{-7}$
Карбонаты		
Ag ₂ CO ₃	$1,15 \cdot 10^{-4}$	$6,15 \cdot 10^{-12}$

Продолжение таб

Вещество, формула	P, моль/л	ПР
BaCO ₃	$9,0 \cdot 10^{-5}$	$8,1 \cdot 10^{-9}$
CdCO ₃	$1,6 \cdot 10^{-5}$	$2,5 \cdot 10^{-14}$
FeCO ₃	$5,0 \cdot 10^{-6}$ (20°C)	$2,5 \cdot 10^{-11}$
HgCO ₃	$9,3 \cdot 10^{-9}$	$9,0 \cdot 10^{-17}$
MgCO ₃	$3,2 \cdot 10^{-3}$	$1,0 \cdot 10^{-5}$
MnCO ₃	$9,3 \cdot 10^{-6}$	$8,8 \cdot 10^{-11}$
PbCO ₃	$3,9 \cdot 10^{-7}$	$1,5 \cdot 10^{-13}$
SrCO ₃	$4,0 \cdot 10^{-5}$	$1,6 \cdot 10^{-9}$
ZnCO ₃	$1,7 \cdot 10^{-4}$	$2,7 \cdot 10^{-8}$
Хроматы		
Ag ₂ CrO ₄	$1,3 \cdot 10^{-4}$	$9,0 \cdot 10^{-12}$
BaCrO ₄	$1,5 \cdot 10^{-5}$	$2,4 \cdot 10^{-10}$
CaCrO ₄	0,15 (18°C)	$2,3 \cdot 10^{-10}$
PbCrO ₄	$1,3 \cdot 10^{-7}$ (18°C)	$1,77 \cdot 10^{-14}$
SrCrO ₄	$5,9 \cdot 10^{-3}$ (15°C)	$3,5 \cdot 10^{-5}$
Оксалаты		
Ag ₂ C ₂ O ₄	$1,4 \cdot 10^{-4}$	$1,1 \cdot 10^{-11}$
BaC ₂ O ₄ ·2H ₂ O	$4,0 \cdot 10^{-4}$ (18°C)	$1,61 \cdot 10^{-7}$
CaC ₂ O ₄ ·H ₂ O	$5,0 \cdot 10^{-5}$ (18°C)	$2,57 \cdot 10^{-9}$
CdC ₂ O ₄ ·3H ₂ O	$1,2 \cdot 10^{-4}$	$1,53 \cdot 10^{-8}$
MgC ₂ O ₄	$9,1 \cdot 10^{-3}$ (18°C)	$8,57 \cdot 10^{-5}$
PbC ₂ O ₄	$5,6 \cdot 10^{-6}$ (18°C)	$3,2 \cdot 10^{-11}$
SrC ₂ O ₄	$2,3 \cdot 10^{-4}$ (18°C)	$5,61 \cdot 10^{-8}$
ZnC ₂ O ₄	$8,7 \cdot 10^{-5}$	$7,5 \cdot 10^{-9}$
NiC ₂ O ₄	$2,05 \cdot 10^{-5}$	$4,2 \cdot 10^{-10}$
Фосфаты		
Ag ₃ PO ₄	$1,6 \cdot 10^{-5}$ (20°C)	$1,8 \cdot 10^{-18}$
MgNH ₄ PO ₄	$6,3 \cdot 10^{-5}$	$2,5 \cdot 10^{-13}$
Pb ₃ (PO ₄) ₂	$1,6 \cdot 10^{-7}$	$1,0 \cdot 10^{-34}$

Окончание табл.

Вещество, формула	P, моль/л	ПР
Hg ₃ (PO ₄) ₂	Нерастворим	
Fe ₃ (PO ₄) ₂	>>	
Гидроксиды		
Al(OH) ₃	2,9 · 10 ⁻⁹	1,9 · 10 ⁻³³
Cd(OH) ₂	3,9 · 10 ⁻⁵ (18°C)	2,4 · 10 ⁻¹³
Co(OH) ₂	3,7 · 10 ⁻⁷	2,0 · 10 ⁻¹⁶
Cr(OH) ₃	1,2 · 10 ⁻⁸ (17°C)	5,4 · 10 ⁻³¹
Sb(OH) ₃	2,0 · 10 ⁻¹¹	4,0 · 10 ⁻⁴²
Cu(OH) ₂	2,4 · 10 ⁻⁷	5,5 · 10 ⁻²⁰
Fe(OH) ₂	1,6 · 10 ⁻⁵ (18°C)	1,64 · 10 ⁻¹⁴
Fe(OH) ₃	4,5 · 10 ⁻¹⁰ (18°C)	1,1 · 10 ⁻³⁹
Mg(OH) ₂	2,0 · 10 ⁻⁴ (18°C)	1,2 · 10 ⁻¹¹
Mn(OH) ₂	2,1 · 10 ⁻⁵ (18°C)	4,0 · 10 ⁻¹⁴
Ni(OH) ₂	6,0 · 10 ⁻⁷ (17°C)	8,7 · 10 ⁻¹⁹
Pb(OH) ₂	5,5 · 10 ⁻⁵ (18°C)	6,8 · 10 ⁻¹³
Sn(OH) ₂	2,3 · 10 ⁻⁹	5,0 · 10 ⁻²⁶
Ti(OH) ₂	—	1,0 · 10 ⁻³⁵
Zn(OH) ₂	1,4 · 10 ⁻⁶	1,0 · 10 ⁻¹⁷
Ca(OH) ₂	2,0 · 10 ⁻²	3,1 · 10 ⁻⁵

Т а б л и ц а 3. Степень электролитической диссоциации важнейших электролитов в 0,1 н. растворах

Кислота	α, %	Гидроксид	α, %	Соль	α, %
HMnO ₄	93	KOH	95	KCl	86
HNO ₃	92	NaOH	90	CH ₃ COOK	85
HCl	91	Ca(OH) ₂	90	KNO ₃	83
HI	90	Ba(OH) ₂	77	NaNO ₃	83
HBr	90	LiOH	63	AgNO ₃	81
HClO ₄	88	AgOH	39	CH ₃ COONa	78

Таблица 10. Важнейшие типы индикаторных бумаг*

Название	Окраска в среде		pH цветовой шкалы
	кислой	щелочной	
Тропеолин	Фиолетовая	Желтая	—
Метиловая фиолетовая	Желтая	Фиолетовая	—
Метиловая оранжевая	Красная	Желтая	—
Конго красный	Синяя	Красная	—
Метиловый красный	Красная	Желтая	—
Лакмус синий	>>	Синяя	—
Лакмус красный	>>	>>	—
Бриллиант желтый	Желтая	Красная	—
Куркумовая	>>	Красно-коричневая	—
Крезолфталеиновая	Белая	Фиолетово-красная	—
Фенолфталеин	>>	Красная	—
Тимолфталеиновая	>>	Синяя	—
ФАН	Желто-зеленая	Фиолетовая	0,1–1,4
>>	Красно-фиолетовая	Желтая	1,0–2,3
>>	Красно-фиолетовая	Желтая	1,9–3,2
>>	Желто-зеленая	Синяя	3,9–5,4
>>	Желтая	Пурпурная	5,2–6,7
>>	Желто-зеленая	Синяя	6,0–7,5
>>	>>	>>	6,6–8,1
>>	Желто-коричневая	Пурпурная	7,3–8,8
>>	Желтая	Фиолетовая	9,2–11,0
>>	Синяя	Желтая	9,5–14,0
>>	>>	Розовая	11,0–13,1
>>	>>	Желтая	12,0–14,0

* Индикаторные бумаги типа «ФАН» предназначены для быстрого определения pH растворов с погрешностью $\pm 0,1$ единицы pH.

Таблица 5. Органические кислоты

Название	Формула	K_a	pK_a
Адипиновая	$(CH_2CH_2COOH)_2$	(I) $3,8 \cdot 10^{-5}$ (II) $5,2 \cdot 10^{-6}$	4,42 5,28
<i>m</i> -Аминобензойная	<i>m</i> -H ₂ N-C ₆ H ₄ COOH	$1,8 \cdot 10^{-5}$	4,74
<i>p</i> -Аминобензойная	<i>p</i> -H ₂ N-C ₆ H ₄ COOH	$1,4 \cdot 10^{-5}$	4,85
Бензойная	C ₆ H ₅ COOH	$6,6 \cdot 10^{-5}$	4,18
Бензолсульфокислота	C ₆ H ₅ SO ₃ H	$2 \cdot 10^{-1}$	0,7
<i>o</i> -Бромбензойная	<i>o</i> -Br-C ₆ H ₄ COOH	$1,4 \cdot 10^{-3}$	2,85
Валериановая	CH ₃ (CH ₂) ₃ COOH	$1,4 \cdot 10^{-5}$	4,86
Глицин (аминоуксусная)	H ₂ NCH ₂ COOH	$1,3 \cdot 10^{-10}$	9,88
Капроновая	CH ₃ (CH ₂) ₄ COOH	$1,39 \cdot 10^{-5}$	4,86
Малеиновая	HOOC-CH=CH-COOH	(I) $1,2 \cdot 10^{-2}$ II) $5,5 \cdot 10^{-7}$	1,92 6,26
Масляная	CH ₃ (CH ₂) ₂ COOH	$1,52 \cdot 10^{-5}$	4,82
Молочная	CH ₃ CH(OH)COOH	$1,37 \cdot 10^{-4}$	3,86
Муравьиная	HCOOH	$1,77 \cdot 10^{-4}$	3,75
1-Нафтойная	C ₁₀ H ₇ COOH	$2 \cdot 10^{-4}$	3,70
Пропионовая	CH ₃ CH ₂ COOH	$1,34 \cdot 10^{-5}$	4,87
Салициловая	<i>o</i> -HO-C ₆ H ₄ COOH	(I) $1,0 \cdot 10^{-3}$ (II) $1,5 \cdot 10^{-14}$	3,00 13,82
Сульфаниловая	<i>p</i> -H ₂ N-C ₆ H ₄ SO ₃ H	$5,93 \cdot 10^{-4}$	3,23
<i>m</i> -Сульфобензойная	<i>m</i> -HOOC-C ₆ H ₄ SO ₃ H	(I) $4,9 \cdot 10^{-1}$ (II) $1,7 \cdot 10^{-4}$	0,31 3,78
Уксусная	CH ₃ COOH	$1,75 \cdot 10^{-5}$	4,75
Фенол	C ₆ H ₅ OH	$1,0 \cdot 10^{-10}$	10,0
Щавелевая	(COOH) ₂	(I) $5,4 \cdot 10^{-2}$ (II) $5,4 \cdot 10^{-5}$	1,27 4,27