

## *Экзаменационные ответы по аналитической химии.*

### **1. Аналитическая химия. Её задачи и значения.**

Аналитическая химия- наука о методах определения химического состава веществ или их смесей. Она делится на качественный и количественный анализы. Качественный анализ- обнаружение или открытие элементов или ионов из которых состоит данное вещество. Задача количественного анализа- определение количественного содержания элементов в исследуемом веществе. Исследование неизвестного вещества всегда начинается с качественного анализа, установив состав вещества, определяют количественное или процентное содержание его составных частей. Таким образом качественный анализ всегда должен предшествовать.

### **2. Классификация методов качественного анализа. Химический метод анализа.**

Различные химические элементы и их соединения могут быть обнаружены по их физическим признакам. ( физическому состоянию, цвету, блеску, способностью плавиться, окрашиванию пламени при прокальвании, твердости, хрупкости, растворению в воде, запаху и т.п) А также по их химическому свойству, отношению к действию кислот, щелочей, солей и т.д. В соответствии с этим все методы анализа делят на химические, физические, физико- химические.

В качественном анализе для установления состава анализируемого вещества к нему прибавляют другие вещества, вызывающие такие химические превращения, которые сопровождаются образованием новых соединений, обладающие специфическими свойствами. Такого рода химические превращения называются качественными реакциями. Если в анализируемом растворе имеются ионы  $Ba^{2+}$ , то к раствору добавляют  $H_2SO_4$ .



Получение осадка показывает наличие иона  $Ba^{2+}$ .

### **3. Физические и физико-химические методы анализа.**

Метод анализа при котором можно определить состав исследуемого вещества не прибегая к использованию химических реакций называется физическим методом анализа. К физическим методам относятся следующее: 1) Спектральный анализ. 2) Рентгеноструктурный анализ. 3) Мас- спектрометрический анализ. 4) Денсиметрии основанной на измерении плотности.

Физико-химические методы основаны на изучении физических явлений, которые происходят при химических реакциях. 1.Калфометрия основанной на сравнение окраски.2. Нефелометрия на окрашивание и рассеивания света. 3. Хроматографический анализ,основанный на абсорбции и десорбции химических продуктов наразличного рода поглотителях.

#### **4.Методы анализа зависящие отколичество вещества.**

Химический анализ, основан на использовании химических свойств анализируемого вещества. В зависимости от количества анализируемого вещества, объема растворов, используемых для анализа, а также от применения техники выполнения эксперимента , методы анализа делят на: макро-, полумикро-, ультрамикро- методы.

При выполнение анализа макрометодом для проведения реакции берут 1,2 мл.раствора, не менее 0,1 гр. сухого вещества. И к испытываемому раствору добавляют не менее 1 мл.раствора реактива. Реакцию проводят в пробирках, остаток отделяют фильтрованием.

При выполнении микроанализа количество анализируемого вещества берут в100 раз, а при ультраанализе в 1000 раз меньше чем при макроанализе. Промежуточное положение между макро и микро методов анализа занимает полумикрохимический метод при котором количественный анализ вещества берут в 20-30 раз меньше чем в макроанализе.

#### **5.Сухой метод химического анализа.**

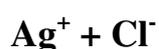
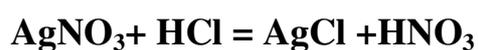
Аналитическая реакция может выполняться "сухим", "мокрым" путями. Анализ "сухим" путем делится на пирохимический и анализ методом растирания.

При выполнении реакции по пирохимическому анализу, исследуемое вещество и реактивы берут в твердом состоянии и осуществляют реакцию нагреванием до высокой температуры, при этом происходит либо окрашивание бесцветного пламени горелки в характерные цвета, либо получают окрашенные перлы в результате растворения некоторых солей и оксидов металлов в  $\text{NH}_4\text{NaHPO}_4 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$  или  $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$  - тетраборат натрия.

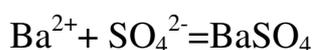
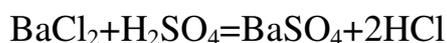
Например: соли хрома образуют перлы изумрудно-зеленого цвета, кобальт - зеленого цвета, никель – красно-бурого, железо – желто-бурого цвета. В методе растирания исследуемое вещество помещают в ступку и растирают с примерно равным количеством твердого реактива в результате чего получается окрашенное вещество по цвету которого судят о наличии определяемого иона. Например: если несколько кристаллов  $\text{CoCl}_2$  растереть с кристаллом  $\text{NH}_4\text{CNS}$ , то в результате образования комплексной соли  $(\text{NH}_4)_2[\text{NH}_4\text{Co}(\text{CNS})_4]$  смесь синее.

## 6. Мокрый метод химического анализа.

В основном же все реакции проводятся мокрым путем, то есть в растворе соответствующих соединений. При выполнении реакций мокрым путем наблюдается взаимодействие исследуемого вещества и соответствующих реактивов в растворе.



Также можно привести пример получения осадка  $\text{BaSO}_4$



## 7. Типы аналитических реакций.

Для открытия ионов в растворах применяют различные реакции, которые сопровождаются легко наблюдаемым внешним эффектом. Например: изменением цвета раствора, выпадением или растворением осадка, выделением газов. Вещества с помощью которых открывают ионы называют **реактивами** или **реагентами** на соответствующие

ионы. А происходящие при этом химические превращения-  
**аналитическими реакциями.**

**Аналитические реакции бывают:**

1) Общие, при которых реактивы реагируют с ионами целой группы. Такой реактив называют групповым реактивом. Например: **HCl, BaCl<sub>2</sub>, NaOH** и др.

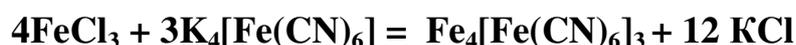
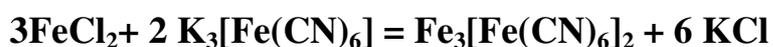
2) Частные, ионы при которых различные реактивы образуют характерные соединения с определенным ионом. Например: **K<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, K<sub>2</sub>Cr<sub>2</sub>O<sub>7</sub>, (NH<sub>4</sub>)<sub>2</sub>C<sub>2</sub>O<sub>4</sub>**- оксалат аммония. С ионами Ba<sup>2+</sup> образует характерные соединения.

3) Избирательные или селективные, которые дают сходный эффект т.е образуют аналитическое соединение лишь с ограниченным количеством ионов. Например: гексанитрокобальтит натрия - **Na<sub>3</sub>[Co(NO<sub>2</sub>)<sub>6</sub>]** с ионами **K<sup>+</sup>, NH<sub>4</sub>**, образует желтую кристаллическую решетку.



4) Специфические, которые дают возможность в определенных условиях обнаружить одни ионы в присутствии других по специальным изменениям цвета, образования осадка, выделению газа и т.д. Например: Реакция йода с крахмалом сопровождается синим окрашиванием.

Качественная реакция ионов Fe<sup>2+</sup>, Fe<sup>3+</sup>



## **8. Чувствительность реакции.**

Чувствительность реакции определяется наименьшим количеством искомого вещества, которое может быть обнаружено данным реактивом в капле раствора. Чувствительность реакции выражают рядом взаимосвязанных величин: Открываемым минимумом, минимальной концентрацией, предельным разбавлением. Применяемые в аналитической химии реакции должны быть достаточно чувствительны чем чувствительная реакция тем меньше количество открываемого

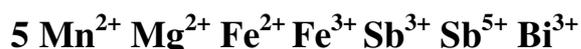
вещества позволяет она обнаружить. Открываемый минимум - минимальное количество вещества или иона, которое может быть открыто с помощью данной реакции. Выражают открываемый минимум в миллионных долях грамма – мкг, и обозначают греческой буквой гамма ( $\gamma$ ):  $1 \gamma = 0,001 \text{ мг.} = 10^{-8} \text{ гр.}$

Минимальная концентрация показывает при каком разбавлении раствора реакция еще дает положительный результат ее обычно выражают отношением единицы веса открываемого вещества к весу или объему растворителя .

### **9.Классификация катионов по кислотно-щелочному методу.**

В основе кислотно –щелочной классификации катионов лежит разное отношение катионов к четырем групповым реактивам, а именно соляной и серной кислотам, к растворам щелочей и  $\text{NH}_4\text{OH}$  .

Концентрация раствора аммиака. На основе катионы делят на 6 групп:

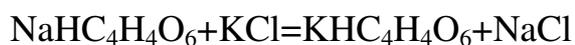


### **10. Аналитические реакции катиона $\text{K}^+$ .**

1.  $\text{Na}_3[\text{Co}(\text{NO}_2)_6]$ -гексанитро(3)кобальтит натрия в нейтральной и слабощелочной среде с ионами  $\text{K}^+$  образует желтый кристаллический осадок -  $2\text{KCl} + \text{Na}_3[\text{Co}(\text{NO}_2)_6] = \text{K}_2\text{Na}[\text{Co}(\text{NO}_2)_6] + 2\text{NaCl}$ .

Исходный раствор не должен содержать ни свободной щелочи, ни минеральных кислот, так как щелочи выделяют из раствора  $\text{Na}_3[\text{Co}(\text{NO}_2)_6]$  бурый осадок  $\text{Co}(\text{OH})_3$ , в кислоты растворяют осадок соли калия, образуя неустойчивую кислоту  $\text{H}_3[\text{Co}(\text{NO}_2)_6]$ .

2.  $\text{NaHC}_4\text{H}_4\text{O}_6$ -гидротартрат натрия с ионами  $\text{K}^+$  образует белый кристаллический осадок.



Гомогенный осадок легко растворяется в минеральных кислотах, но не растворим в уксусной кислоте и спирте.

3. Действие  $(\text{NO}_2)_3\text{C}_6\text{K}_2\text{NHC}_6\text{H}_6(\text{NO}_2)_3$ -дипикриламина или гексанитродифениламина. Реактив представляет собой вещество желтого цвета, растворимое в растворе  $\text{Na}_2\text{CO}_3$ . При действии на соли калия выделяется кристаллический осадок внутриккомплексной соли калия оранжево-красного цвета (реакция проводится в отсутствии ионов  $\text{NH}_4^+$ ).

4. Летучие соли калия, внесенные на платиновой проволоке в бесцветное пламя горелки, окрашивают его в фиолетовый цвет.

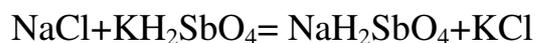
### **11. Аналитические реакции катиона $\text{Na}^+$ .**

1.  $\text{Zn}(\text{UO}_2)_3(\text{CH}_3\text{CUO})_8$ -цинкуранилацетат в присутствии уксусной кислоты с ионами  $\text{Na}^+$  образует зеленовато-желтый осадок.



Осадок растворим в минеральных кислотах и легко разлагается от действием щелочей.

2.  $\text{KH}_2\text{SbO}_4$ -антимонат калия или дигидростибиат калия выделяет из концентрированных растворов соли  $\text{Na}^+$  характерный белый осадок.



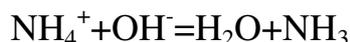
Осадок в кислой среде растворяется с образованием трудно-растворимой метасурьмяной кислоты.



3. Хлорид натрия, внесенный на платиновой проволоке в бесцветное пламя горелки, окрашивают его в яркожелтый цвет.

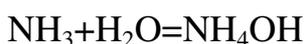
### **12. Аналитические реакции $\text{NH}_4^+$ .**

1. Соли аммония вместе с основаниями ( $\text{KOH}$  и  $\text{NaOH}$ ) при нагревании испаряются, образуется газ  $\text{NH}_3$ .

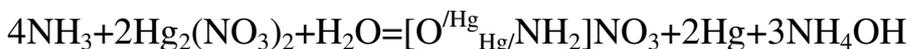


Выделение газа  $\text{NH}_3$  проверяют 2-мя путями:

а) На опытном стекле образуется пар, при приближении красного лакмусовой бумаги пропитанной водой образуется гидроксид аммония  $\text{NH}_4\text{OH}$  лакмус синее.



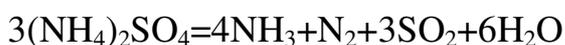
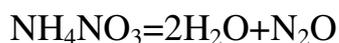
б) На опытном стекле образуется пар и к нему добавляют раствор 1-нитрата соли  $\text{Hg}(\text{NO}_3)_2$ , приближают фильтровальную бумагу, бумага в этом случае приобретает цвет серый металлический и черный.



2. Ион  $\text{NH}_4^+$  в реактиве Несслера  $\text{K}_2[\text{HgJ}_4]$  вместе с  $\text{KOH}$  образует осадок красного цвета оксид-ртутиаммонийная соль иодида.

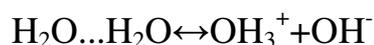


3.  $\text{NH}_4^+$  при нагревание солей до высокой температуры идет термическая реакция и в результате образуются газообразные вещества.



### 13. Ионное произведение воды.

Вода, будучи весьма слабым электролитом, в очень малой степени подвергается ионизации (диссоциации)



или



К ее ионизации применим закон действующих масс

$$K_D = \frac{[H^+][OH^-]}{[H_2O]} = 1.8 \cdot 10^{-16} \quad (1)$$



Концентрацию воды можно рассчитать, разделив массу 1л воды на массу ее моля

$$1000/18 = 55.56 \text{ моль/л}$$

Считая эту величину постоянной, можно уравнение(1) записать в виде

$$[H^+][OH^-] = K_D \cdot [H_2O] = K_D \cdot 55.6 = K_B \quad (2)$$

где  $K_B$ - ионное произведение воды. Так как в соответствии с уравнением диссоциации концентрации ионов  $H^+$  и  $OH^-$  одинаковы, их можно определить, зная ионное произведение воды. При 295К  $K_B$  воды равно  $10^{-14}$ . Отсюда

$$[H^+] = [OH^-] = \sqrt{K_B} = 10^{-7} \text{ моль/л}$$

Диссоциация воды- процесс эндотермический, поэтому константа  $K_B$  сильно зависит от температуры. Например при 270К  $K_B = 0.11 \cdot 10^{-14}$

#### 14. Водородный показатель раствора.

Так как при расчетах неудобно пользоваться числами с отрицательными степенями, для определения кислотности или щелочности среды концентрацию водородных ионов выражают с помощью отрицательных десятичных логарифмов. Это называется водородным показателем и обозначается рН:

$$pH = -\lg[H^+]$$

Если  $pH=7$ , то среда нейтральная, если  $pH < 7$ , то – кислая, если  $pH > 7$ - щелочная.

Среду можно характеризовать и гидроксильным показателем.

$$pOH = -\lg [OH^-].$$

При логарифмировании уравнения ионного произведения воды получим:

$$\lg[H^+] + \lg[OH^-] = -14, \text{ а отсюда } pH + pOH = 14$$

## 15.Буферные растворы.

Растворы содержащие одновременно какую-либо слабую кислоту и её соли,или какое-либо основание и его соль, и оказывающее буферное действие называют буферными растворами(системами). Присутствие в растворе слабой кислоты или слабого основания и их солей, уменьшает влияние разбавления или действия других кислот и оснований на РН раствора.Можно показать следующие буферные системы:



Если буферные системы состоящие из  $\text{CH}_3\text{COOH}$  , $\text{CH}_3\text{COONa}$  добавляется водород или гидроксид иона.

Получение один из указанных соединений и по этой причине при добавление небольшого количество кислоты или щелочи не влияет на РН среду.



Каждая буферная реакция имеет определенное значение РН.

## 16.Методы титрования.

Титрование можно провести (прямым титрованием,обратным титрованием,заместительным титрованием).

При прямом титровании к раствору определяемого вещества добавляют небольшими порциям раствор титрант(рабочий раствор).

Например титрование кислоты с щелочью. $2\text{HCl}+2\text{NaOH}=2\text{NaCl}+2\text{H}_2\text{O}$

При обратном титровании к раствору определяемого вещества добавляют сначала заведомый избыток специального реагента и затем титруют его остаток, не вступивший в реакцию.

При заместительном титровании к раствору определяемого вещества добавляют сначала заведомый избыток специального реагента и затем титруют один из продуктов реакции между анализируемым веществом и добавленным реагентом.

## 17. Концентрация растворов.

Концентрация растворов выражается следующими концентрациями:

Процентная концентрация, Молярная концентрация, Нормальная концентрация, Моляльная концентрация, Титр раствора

1) Процентная концентрация показывает массу растворенного вещества в граммах в 100 грамме раствора и выражается формулой:

$$C_{\%} = (m/m_1) \cdot 100$$

Где  $m$  - масса растворенного вещества,  $m_1$  - масса раствора

2) Молярная концентрация показывает число молей растворенного вещества в одном литре раствора.

$$C_M = m \cdot 1000 / M \cdot V$$

Где  $m$  - масса растворенного вещества,  $M$  - молекулярная масса вещества,  $V$  - объем раствора (мл)

3) Нормальная концентрация показывает число г. экв в одном литре раствора.

$$C_N = m \cdot 1000 / \text{Э} \cdot V$$

$\text{Э}$  - грамм эквивалент вещества,  $V$  - объем раствора (мл)

$m$  - масса растворенного вещества

4) Моляльная концентрация - число молей растворенного вещества в 1000 гр. растворителя

$$C_m = m \cdot 1000 / M \cdot m_2$$

$m$  - масса растворенного вещества,  $M$  - молекулярная масса вещества,  $m_2$  - масса растворителя

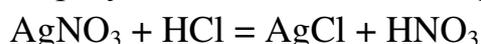
5) Титр раствора- масса растворенного вещества в граммах в одном мл. раствора

$$T=m/V$$

V-объем раствора(мл), m -масса растворенного вещества

### **18.Равновесие в гетерогенных системах.**

Образуется осадок состава AgCl по реакции:



Осадок AgCl после определенного времени отдает раствору ион хлора и серебра. Если скорости реакций образования и диссоциации AgCl будут равными, то наступит равновесие в гетерогенной системе.

**При равновесии  $V_1 = V_2$ , т.е.  $K_2 C_{\text{Ag}^+} C_{\text{Cl}^-}$ , или  $K_1 C_{\text{AgCl}} = K_1/K_2$ .**

$K_1$  и  $K_2$  – постоянные прямой и обратной реакции.

Мы знаем, что  $K_2$  будет величиной постоянной для данного процесса при данной температуре, следовательно,  $K_1/K_2 = \text{const}$ ,  $C_{\text{Ag}^+} C_{\text{Cl}^-} = \text{const}$ .

### **19.Произведение растворимости.**

При изучении качественного анализа мы встречаемся с многочисленными случаями осаждения и растворимости осадков.

Поместим в химический стакан какую-либо труднорастворимую соль, например Ag, и добавим к осадку дистиллированную воду. При этом ионы Ag и Cl, испытывая притяжения со стороны окружающих диполей воды, постепенно отрываются от кристаллов и переходят в раствор. Сталкиваясь в растворе ионы Ag и Cl, образуют молекулы AgCl и осаждаются на поверхности кристаллов. Таким образом, в данной системе происходят два взаимно противоположных процесса, что приводит, как всегда, к состоянию динамического равновесия. При этом в единицу времени в раствор будет переходить столько же ионов

Ag и Cl, сколько их будет осаждаться. Накопление ионов Ag и Cl в растворе прекращается, получается насыщенный раствор.

Следовательно, мы будем рассматривать систему, в которой имеется осадок труднорастворимой соли в соприкосновении с насыщенным раствором этой соли. При этом, как было сказано выше, происходят два противоположных процесса:

1) Переход ионов из осадка в раствор. Скорость этого процесса можно считать постоянной при неизменной температуре:  $v_1 = k_1$

Осаждение ионов из раствора. Скорость этого процесса  $v_2$  зависит от концентрации ионов Ag и Cl по закону действия масс

$$v_2 = k_2 c_{Ag^+} c_{Cl^-} - k_1$$

При равновесии  $v_1 = v_2$ , т.е.  $k_2 c_{Ag^+} c_{Cl^-} - k_1$ , или  $c_{Ag^+} c_{Cl^-} = \frac{k_1}{k_2}$ .

Мы знаем, что  $\frac{k_1}{k_2}$  будет величиной постоянной для данного процесса при данной температуре, следовательно,  $\frac{k_1}{k_2} = \text{const}$ ,  $c_{Ag^+} c_{Cl^-} = \text{const}$ .

Произведение концентраций ионов в насыщенном растворе какой-либо труднорастворимой соли является постоянной величиной при постоянной температуре, называется произведением растворимости и обозначается ПР

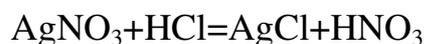
$$\text{для соли } A_m B_n \text{ ПР} = C_A^m C_B^n$$

Произведение растворимости для разных веществ различны. Например,  $\text{ПР}_{CaCO_3} = 1,7 \cdot 10^{-8}$  г-ион/л,  $\text{ПР}_{AgCl} = 1,56 \cdot 10^{-10}$  г-ион/л. Понятие произведения растворимости имеет важное значение в аналитической химии. Величину ПР легко вычислить, зная растворимость электролита при данной температуре.

## 20. Катионы II группы и их общая характеристика.

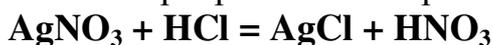
Во вторую аналитическую группу катионов входят ионы  $Ag^{2+}$ ,  $Hg^{2+}$  и  $Pb^{2+}$ . Элементы образующие эти катионы находятся в разных периодической системы элементов Д.И. Менделеева. Она имеет либо законченные 8-электронные внешние слои, либо оболочки, содержащие 8+2 электронов в двух наружных слоях, что обуславливает одинаковое отношение их к галогенид-ионам, и характеризует их склонность к образованию с хлорид-ионом труднорастворимых хлоридов. Групповым

реактивом катионов 2 группы является раствор хлороводородной кислоты HCl. Действием группового реактива катиона 2 группы при обычной температуре образует труднорастворимые в воде и в разбавленных кислотах осадки хлоридов.



## 21. Аналитические реакции $\text{Ag}^{2+}$ .

- 1) Действие HCl и растворимых хлоридов. Разбавленная HCl, а также растворимые хлориды выделяют из растворов солей серебра белый творожистый осадок хлорида серебра.



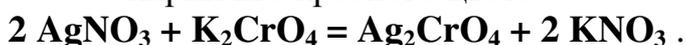
AgCl хорошо растворяется в  $\text{NH}_4\text{OH}$  с образованием комплексного соединения диамина серебра, которое при подкислении с  $\text{HNO}_3$  разрушается. Раствор мутнеет и затем выделяется белый творожистый осадок.



- 2) Действие  $\text{NH}_4\text{OH}$ . При осторожном добавлении аммиак выделяет из не слишком разбавленных растворов солей серебра осадок окиси



- 3) Действие  $\text{K}_2\text{CrO}_4$ . Хромат калия в нейтральной и слабощелочной среде с ионами Ag образует осадок кирпично-красного цвета.



Реакция проводится в слабокислой среде. В аммиачной и сильнокислой среде осадок не образуется.

4) Действие KOH и NaOH. Едкие щелочи выделяют из растворов солей Ag окись серебра черного цвета, который растворяется в NH<sub>4</sub>OH.



5) Действие Na<sub>2</sub>HPO<sub>4</sub>. Гидрофосфат натрия из растворов солей Ag выделяет нормальный фосфат серебра желтого цвета, растворимый в аммиаке, аммонийных солях и кислотах.



## 22. Окислительно-восстановительные потенциалы.

Потенциалы окислительно-восстановительной системы зависят от разности окисленных и восстановленных форм веществ, определяемых по уравнению Нернста.

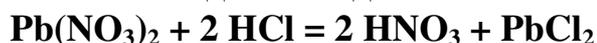
$$E = E_0 + 0,059/n \cdot \lg a_{\text{окис}}/a_{\text{вос.}}$$

Здесь, E – окислительно-восстановительный потенциал системы; E<sub>0</sub> – стандартный окислительно-восстановительный потенциал; a<sub>окис</sub> – активность окисленной формы вещества, a<sub>вос</sub> – активность восстановленной формы вещества.

Значение окислительно-восстановительного потенциала измеряется относительно стандартного водородного электрода.

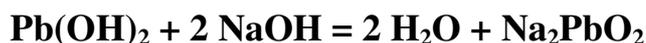
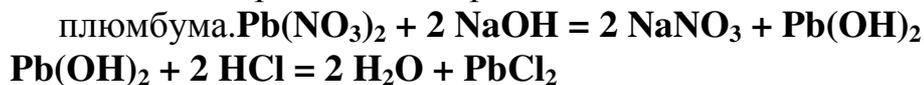
## 23. Аналитическая реакция Pb<sup>2+</sup>.

1) Действие HCl и растворимых хлоридов. Соляная кислота и ее растворимые соли из растворов соли Pb выделяют белый хлопьевидный осадок.



Осадок PbCl<sub>2</sub> хорошо растворяется в горячей воде и в концентрированной HCl с образованием комплексного соединения.  $\text{PbCl}_2 + 2 \text{HCl} = \text{H}_2(\text{PbCl}_4)$

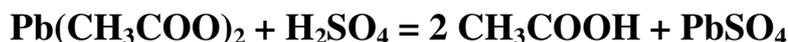
2) Действие KOH и NaOH едкие щелочи осаждают из растворов солей Pb белый осадок Pb(OH)<sub>2</sub> растворимый как в кислотах так и в избытке реактива с образованием



3) Действие KI. Йодид калия из растворов солей Pb выделяет желтый осадок PbI<sub>2</sub> заметно растворимый в избытке реактива.



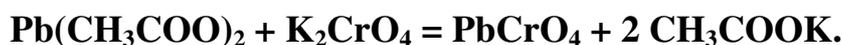
4) Действие H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> и растворимых сульфатов. Серная кислота и ее растворимые соли выделяют из растворов соли Pb белый кристаллический осадок PbSO<sub>4</sub>, который при нагревании с растворами щелочей образует плюмбитов.



Осадок PbSO<sub>4</sub> растворяется в концентрированных серной и соляной кислотах, а также в 30%-м растворе ацетата аммония.



5) Действие K<sub>2</sub>CrO<sub>4</sub>. Хромат калия выделяет из растворов соли Pb, малорастворимый желтый осадок.



**24. Сущность метода нейтрализации.**

Метод нейтрализации основан на реакции нейтрализации, протекающей между ионами  $\text{H}^+$  и  $\text{OH}^-$  – с образованием слабодиссоциирующих молекул воды:



Метод нейтрализации применяется для количественного определения кислот и щелочей, а также солей, гидролизующихся в растворе с образованием кислой и щелочной среды.

Рабочими растворами в методе нейтрализации являются растворы сильных кислот или щелочей. Метод нейтрализации обычно подразделяют на ацидиметрию – определение кислот, и алкалиметрию – определения оснований.

## **25.Строение комплексных соединений.**

Согласно координационной теории швейцарского ученого .

А. Вернера суть образования комплексных соединений такая :

А).

1.В комплексных соединениях один из ионов или атомов считается центральным, его называют комплексообразователем.

2. Вокруг комплексообразователя располагается определенное количество противоположно заряженных ионов или полярных молекул, называемых лигандами.

3.Центральный ион (атом) с лигандом, образует внутреннее координационное поле, которое заключается в большие скобки.

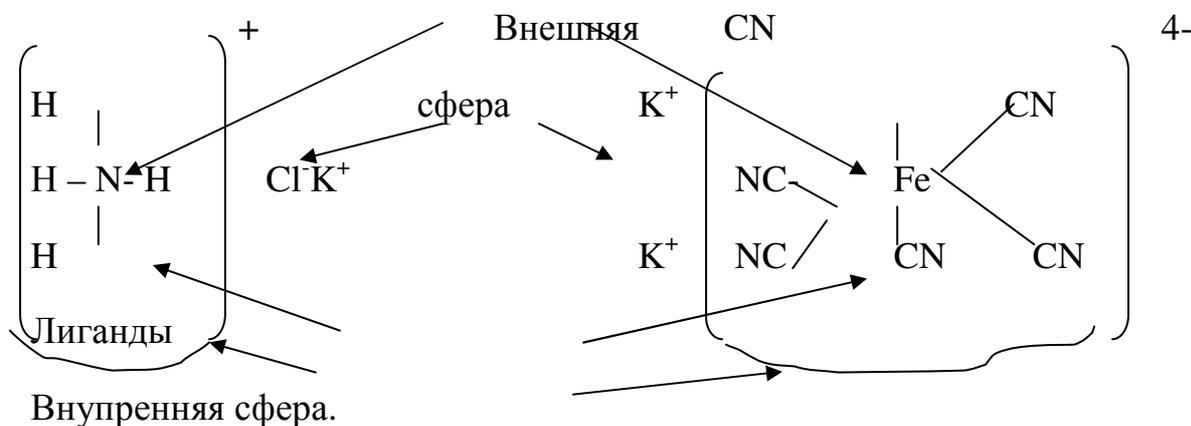
4.В большинстве случаев, число лигандов, непосредственно соединенных с центральным ионом (атомом), называется координационным числом, которое принимает значение в основном 2,4,6,8.

5.Ионы, находящиеся вдали от центрального иона (атома), образуют внешнее координационное поле на основе координационной теории напишем строение соединений.

Внутренняя сфера.

ЦЕНТРАЛЬНЫЙ ИОН

(КОМПЛЕКСООБРАЗОВАТЕЛЬ)



В зависимости от заряда различают анионные комплексы, например  $[\text{PF}_6]^-$ ,  $[\text{Zn}(\text{CN})_4]^{2-}$ ,  $[\text{Al}(\text{OH})_4]^-$ , катионные комплексы, например  $[\text{Cu}(\text{NH}_3)_4]^{2+}$ ,  $[\text{Ni}(\text{H}_2\text{O})_4]^{2+}$ , и нейтральные комплексы, например  $[\text{Ni}(\text{CO})_4]$  и  $[\text{Pt}(\text{NH}_3)_2\text{Cl}_2]$ . Нейтральные комплексы не имеют внешней сферы. Заряд комплекса численно равен алгебраической сумме заряда центрального иона и зарядов лигандов. Например; заряд  $Z$  комплекса  $[\text{Zn}(\text{CN})_4]^{2-}$  равен  $Z = Z_{\text{Zn}^{2+}} + 4Z_{\text{CN}^-} = 2 + 4(-1) = -2$ .

## 26. Насыщенные и ненасыщенные растворы.

Если произведение концентрации ионов (ионное произведение) труднорастворимого электролита меньше его произведения растворимости (ПР), раствор является ненасыщенным. В тот момент, когда ионное произведение достигает величины ПР данного электролита, раствор станет насыщенным относительно этого электролита. Ясно, что если ионное произведение превысит величину ПР, раствор станет пересыщенным и начнется выпадение осадка.

a)  $C_{\text{Ag}^+} * C_{\text{Cl}^-} < \text{ПР}_{\text{AgCl}}$  = ненасыщенный раствор

b)  $C_{\text{Ag}^+} * C_{\text{Cl}^-} = \text{ПР}_{\text{AgCl}}$  = насыщенный раствор

с)  $C_{Ag^+} * C_{Cl^-} > PP_{AgCl}$  =пересыщенный раствор

Осадок образуется в том случае, когда произведение концентрации ионов малорастворимого электролита начнет превышать величину произведения растворимости электролита при данной температуре.

## 27. Устойчивость комплексных соединений.

Если комплексный ион полностью диссоциирует, то процесс подчиняется закону действия масс. В этом случае зависимость между концентрацией комплексного иона и свободными лигандами и комплексообразователем определяется постоянной диссоциации. Так как эта постоянная характеризует неустойчивость комплексного иона, то обычно ее называют постоянной неустойчивости.

Например, постоянная неустойчивости иона тетрааминамеди(II)  $[Cu(NH_3)_4]^{2+}$  определяется следующим образом:

$$K_d = K_s = [Cu^{2+}][NH_3]_4 / [Cu(NH_3)_4]^{2+} = 2.1 * 10^{-13}.$$

$K_d$  = постоянная неустойчивости

$K_s$  = характеризует устойчивость или неустойчивость комплексного соединения. Его численное значение зависит от природы и температуры комплексного соединения, но не зависит от концентрации. С уменьшением  $K_s$  - увеличивается устойчивость комплексного иона.

## 28. Катионы III аналитической группы.

К третьей аналитической группе относятся катионы металлов бария, стронция, кальция. Эти элементы входят во вторую группу периодической системы элементов Д.И. Менделеева. Они имеют законченные 8-электронные внешние слои. Химическая активность их возрастает от кальция к барию. В таком же направлении изменяются и другие свойства, например, растворимость солей, основные свойства гидроксидов и др.

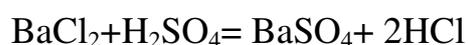
Ионы  $\text{SO}_4^{2-}$  с катионами  $\text{Ba}^{2+}$ ,  $\text{Ca}^{2+}$ ,  $\text{Sr}^{2+}$  и  $\text{Pb}^{2+}$  образует труднорастворимые в разбавленных минеральных кислотах осадки. Групповым реактивом катионов III группы является раствор серной кислоты  $\text{H}_2\text{SO}_4$ . Действие группового реактива катионы  $\text{Ba}^{2+}$ ,  $\text{Ca}^{2+}$  выпадают в осадок в виде  $\text{BaSO}_4$  и  $\text{CaSO}_4$  белого цвета.

### 29. Условие для протекания реакции.

Каждая химическая реакция должна выполняться в строго определенных условиях, зависящих от свойств полученного соединения. Например: Обнаружить в растворе ион  $\text{Fe}^{3+}$  при помощи  $\text{KCNS}$  калий радонит можно только в нейтральной и слабо кислой среде. В щелочной среде кроваго-красного окрашивания не появится. Осадки растворенные в кислотах не могут выпадать из кислых растворов, растворенные в щелочах из щелочных. Таким образом важнейшим условием для протекания реакций является среда, которая может протекать прибавлением кислот или щелочей. Вторым условием протекания реакции является температура если полученный осадок растворяется при нагревании в воде, то чтобы получить его реакцию нужно проводить в холоде. Осадки соединений  $\text{K}^+$ ,  $\text{Na}^+$  при их открытии могут образоваться при охлаждении. Третьим условием является достаточная концентрация открываемого иона в растворе. Если концентрация данного иона будет меньше минимальной концентрации открывающим данным реактивом, то реакция не дает положительного результата выпадение осадка будет происходить лишь в том случае, когда его образуется больше чем необходимо для образования насыщенного раствора.

### 30. Реакции катиона $\text{Ba}^{2+}$ .

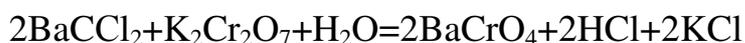
- I. Действие  $\text{H}_2\text{SO}_4$  и растворимых сульфатов. Разбавленная серная кислота, а также растворимые сульфаты выделяют из растворов солей Вабелый кристаллический осадок.



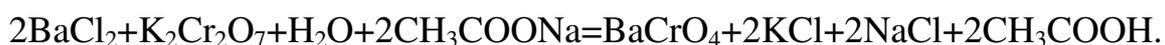
$\text{BaSO}_4$  в избытке  $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$  и в минеральных кислотах не растворяется, лишь при кипячении с концентрированной  $\text{H}_2\text{SO}_4$  частично переходит в раствор



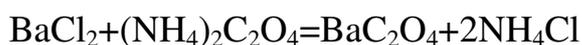
2. Действие  $K_2Cr_2O_7$ . Бихромат калия из растворов солей  $Ba^{2+}$  выделяет желтый осадок  $BaCrO_4$  растворимый в  $HCl$  и нерастворимый в  $CH_3COOH$ .



Это объясняется тем, что  $K_2Cr_2O_7$  в водных растворах гидролизует с выделением  $H^+$ , для полноты осаждения  $BaCrO_4$  обычно прибавляют ацетат натрия -  $CH_3COONa$



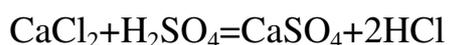
3. Действие  $(NH_4)_2C_2O_4$ . Оксалат аммония выделяет из растворов солей  $Ba^{+2}$  белый кристаллический осадок  $BaC_2O_4$  растворимый в разбавленных минеральных кислотах и нерастворимый в  $CH_3COOH$



4. Летучие соли  $Ba^{+2}$  (хлориды) окрашивают бесцветное пламя горелки в желто-зеленый цвет.

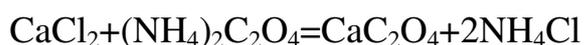
### 31. Реакции катиона $Ca^{2+}$ .

1. Действие  $H_2SO_4$  и растворимых сульфатов. Серная кислота, а также сульфаты щелочных металлов выделяют из очень концентрированных растворов солей  $Ca^{+2}$  белый кристаллический осадок.



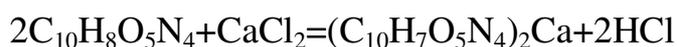
Сульфат кальция растворяется в избытке  $(NH_4)[Ca(SO_4)_2]$

2. Действие  $(NH_4)_2C_2O_4$ . Оксалат аммония образует весьма чувствительную реакцию с ионами  $Ca^{+2}$  белый кристаллический осадок, легко растворимый в минеральных кислотах, но не растворимый в уксусной кислоте.



3. Действие пикролоновой кислоты -  $C_{10}H_8O_5N_4$ .

Пикролоновая кислота выделяет из растворов солей кальция кристаллический осадок внутрикомплексной соли пикроланата кальция  $(C_{10}H_7O_5N_4)_2Ca$  Сакрасного цвета.



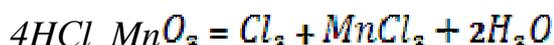
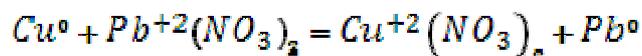
4. Смоченные концентрированной HCl соли  $Ca^{+2}$  окрашивают бесцветное пламя горелки в кирпично-красный цвет.

### 32. Типы окислительно-восстановительных реакций.

Различают три типа реакций окисления-восстановления:

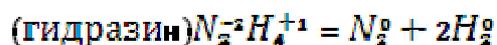
- 1.-межмолекулярные;
- 2.-внутримолекулярные;
- 3.-самоокисления-самовосстановления ( диспропорционирование )

1. В межмолекулярных окислительно-восстановительных реакциях изменяют степень окисления элементы разных молекул =



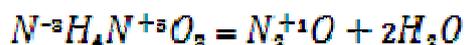
Сюда же следует отнести и реакции между разными веществами, в которых атомы одного и того же элемента имеют разные СО.

2. К реакциям внутримолекулярного окисления-восстановления относятся процессы, при которых СО изменяют разные элементы одной и той же молекулы. По механизму внутримолекулярного окисления-восстановления протекают, в частности, реакции термического разложения соединений, например:



Сюда же следует отнести и разложение веществ, в которых атомы одного же элемента имеют разные СО:





3. Протекание реакций диспропорционирования сопровождается одновременным увеличением и уменьшением СО атомов одного и того же элемента. Очевидно, эти реакции возможны для веществ, содержащих атомы с промежуточной СО



### 33. Окислительные-восстановительные реакции.

Реакции, протекающие с изменением степени окисления атомов, входящих в состав реагирующих веществ, называется окислительно-восстановительными.

Для характеристики состояние элементов в соединениях введено понятие степени окисления. Под степенью окисления (СО) понимается воображаемый заряд атома в соединении, вычислений, исходя из предположения, что соединение состоит из ионов. Отделение степени окисления проводят, используя следующие правила:

1. СО элемента в простом веществе, например в металле или  $H_2; O_3$  равна нулю.
2. СО элемента в виде одноатомного иона в соединении, имеющем ионное строение равно заряду данного иона, например:  
 $Na^{+1}J^{-1}; Mg^{+2}; Cl_2^{-1}; Al^{+3}F_3^{-1}$
3. В соединениях с ковалентными полярными связями отрицательный заряд относят к более электроотрицательному элементу, причем принимают следующие СО.
  - а) Для фтора (ЭО=4) СО=-1
  - б) Для кислорода (ЭО=3,5) СО=-2, за исключением пероксидов, где СО=1, надпероксидов (СО= - ), азонидов(СО=- ) и  $OF_2$  (СО=+2).
  - в) Для водорода (ЭО=2) СО=+1, за исключением солеобразных гидридов, например,  $LiH$ , где СО=-1.
  - г) Для щелочных и щелочно-земельных металлов (ЭО=0,7-1,0) СО=+1 и +2 соответственно.
4. Алгебраическая сумма СО элементов в нейтральной молекуле равна нулю, в сложном ионе – заряду иона.

Понятие СО для большинства соединений имеет условный характер, так как не отражает реальный эффективный заряд атома. Однако это понятие весьма широко используется в химии. Большинство элементов могут проявлять переменную СО в соединениях.

Любая окислительно-восстановительная реакция состоит из процессов окисления и восстановления. Окисление - это отдача электронов веществом, т.е. повышение СО элемента. Например,  $Zn^0$  -

$2e \rightarrow Zn^{2+}$ . Как видно СО цинка повышается от 0 до +2. Вещества, отдающие свои электроны в процесс реакции, называют **восстановительными**.

**Восстановление** - это смещение электронов к веществу или понижение степени окисления элемента. Например,  $Cu^{2+} + 2e = Cu^0$ .

Вещество, принимающее электроны, называется **окислителем**. К типичным восстановителям относятся простые вещества, атомы, которых имеют малую ЭО, например: металлы, H, C, анионы, атомы которых находятся в низком или низшей степени окисления  $Cl^-$ ,  $S^{2-}$ .

К типичным окислителям относятся простые вещества, атомы которых имеют высокое ЭО, например, галоген и кислород, соединения кислорода, например пероксиды, соединения благородных газов, например  $KrFg$ , катионы и анионы, содержащие атомы с высокой СО, например  $Fe^{3+}$ ,  $Pb^{4+}$ ,  $NO_3^-$ ,  $CrO_4^{2-}$ ,  $ClO_4^-$ .

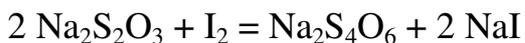
$2Mg^0 + 2O_2^0 = 2Mg^{+2}O^{-2}$  отдавая два электрона магний окисляется а кислород принимая два электрона восстанавливается.

#### 34. Заместительное титрование.

При определении окислителей методом йодометрии рабочим раствором служит раствор тиосульфата натрия. Так как большинство окислителей определять титрованием тиосульфатом нельзя, то применяют метод замещения, при котором окислители замещаются эквивалентным количеством йода. Для этого к раствору окислителя прибавляют избыток раствора йодида калия. В результате реакции окислитель в кислой среде выделяет из йодида калия эквивалентное ему количество йода:



Выделившийся йод оттитровывают раствором тиосульфата натрия

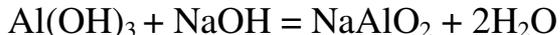


количество тиосульфата, затраченное на титрование выделившегося йода, эквивалентно взятому количеству окислителя. Количество определяемого окислителя вычисляют по формуле

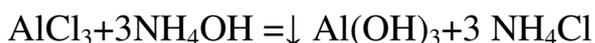
$$V_{\text{окисл}} \cdot N_{\text{окисл}} = V(\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3) \cdot N(\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3).$$

### 35. РЕАКЦИИ КАТИОНА $\text{Al}^{+3}$

1. Действие KOH и NaOH. Едкие щелочи при осторожном прибавлении выделяют из растворов солей алюминия белый студенистый осадок основных солей и гидроокиси, растворенный в избытке реактива, а также в разбавленных кислотах.



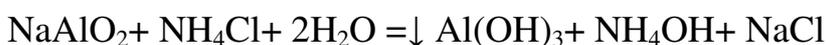
2. Действие  $\text{NH}_4\text{OH}$ . Действие водного раствора аммиака из растворов солей  $\text{Al}^{+3}$  выделяется студенистый осадок  $\text{Al}(\text{OH})_3$ .



Гидроокись алюминия не растворяется в растворах солей аммония. Если алюминий находится в растворе в виде алюмината, то для осаждения его раствором аммиака необходимо разрушить алюминат действием какой-либо минеральной кислоты.



3. Действие  $\text{NH}_4\text{Cl}$  на растворы алюминатов. К щелочному раствору алюмината натрия постепенно прибавляют насыщенный раствор  $\text{NH}_4\text{Cl}$ . Раствор кипятится до удаления запаха аммиака, при этом появляется характерная студенистая гидроокись алюминия

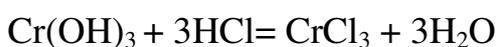
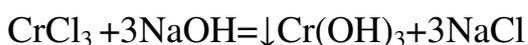


4. Действие  $\text{C}_{14}\text{H}_5\text{O}_2(\text{OH})_2\text{SO}_3$ . Ализарин красный S, образует в аммиачной среде с солями алюминия осадок красного цвета,

называемый алюминиевым лаком, который нерастворим в уксусной кислоте.

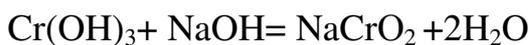
### **36. АНАЛИТИЧЕСКИЕ РЕАКЦИИ КАТИОНА Cr<sup>+3</sup>**

1. Действие KOH и NaOH. Щелочи при осторожном прибавлении выделяют из растворов солей Cr<sup>+3</sup> серо-зеленый осадок, состоящий из смеси основных солей и гидроокиси хрома, растворимый в разбавленных кислотах.

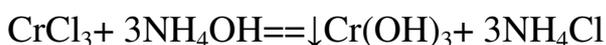


При избытке едкой щелочи Cr(OH)<sub>3</sub> растворяется с образованием хромита

NaCrO<sub>2</sub>, имеющим красивую ярко-зеленую окраску.

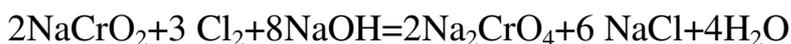


2. Действие NH<sub>4</sub>OH. При действии раствором аммиака на растворы соли Cr<sup>+3</sup> выделяется студенистый осадок гидроокиси хрома серо-зеленого цвета.

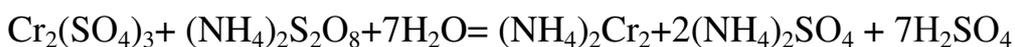


Cr(OH)<sub>3</sub> в присутствии NH<sub>4</sub>Cl немного растворяется в избытке реактива, образуя двойную соль CrCl<sub>3</sub> · 6 NH<sub>3</sub> фиолетового цвета.

3. Реакция окисления катиона Cr<sup>+3</sup> могут протекать в кислой и щелочной средах. Если к щелочному раствору хромита прибавить хлорную воду или перекись водорода, то зеленый цвет раствора переходит в зеленовато-желтый, вследствие образования хромата.

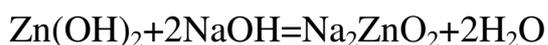
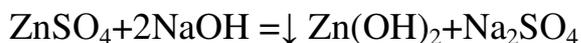


4. Окисление катиона Cr<sup>+3</sup> в CrO<sub>7</sub><sup>-2</sup>. Действием персульфата аммония – (NH<sub>4</sub>)<sub>2</sub>S<sub>2</sub>O<sub>8</sub> в кислой среде соли Cr<sup>+3</sup> окисляются до бихроматов. При этом, серо-зеленый цвет переходит в оранжевый.

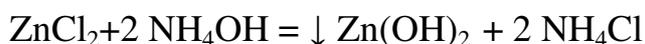


### **37. АНАЛИТИЧЕСКИЕ РЕАКЦИИ КАТИОНА Zn<sup>+2</sup>**

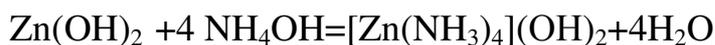
1. Действие KOH и NaOH. Едкие щелочи при постепенном добавлении из растворов соли  $Zn^{+}$  выделяют белый студенистый осадок  $Zn(OH)_2$  растворимый в избытке реактива и кислотах.



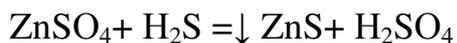
2. Действие  $NH_4OH$ . Раствор аммиака выделяет из растворов солей  $Zn^{+2}$  белый аморфный осадок гидроокиси цинка.



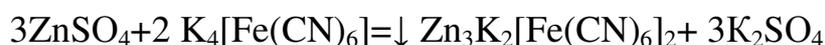
Осадок растворяется в избытке реактива с образованием комплексного соединения – аммиаката цинка –  $[Zn(NH_3)_4](OH)_2$



3. Действие  $H_2S$ . Сероводород осаждает из нейтральных, а также из не слишком кислых растворов солей  $Zn^{+2}$  белый аморфный осадок сульфида

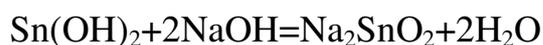
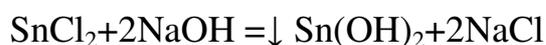


4. Действие  $K_4[Fe(CN)_6]$ . Ферроцианид калия из растворов солей  $Zn^{+2}$  осаждает белый кристаллический осадок двойной соли  $Zn_3K_2[Fe(CN)_6]_2$ , нерастворимый в разбавленных минеральных кислотах, но растворимый в щелочах

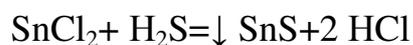


### **38. АНАЛИТИЧЕСКИЕ РЕАКЦИИ КАТИОНА $Sn^{+2}$**

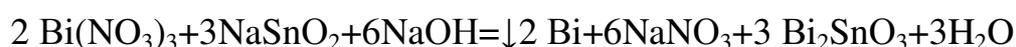
1. Действие KOH и NaOH. Едкие щелочи при осторожном прибавлении из растворов солей  $Sn^{+2}$  выделяют белый осадок  $Sn(OH)_2$ , который хорошо растворяется в избытке реактива, а также в кислотах



2. Действие  $\text{H}_2\text{S}$ . Сероводород выделяет из подкисленных соляной кислотой растворов солей  $\text{Sn}^{+2}$  сульфида олова  $\text{SnS}$  шоколадного цвета, растворенный в концентрированной  $\text{HCl}$  при нагревании.



3. Действие солей висмута (восстановление катионом  $\text{Sn}^{+2}$  солей висмута). Если к щелочному раствору солей, содержащих катион  $\text{Sn}^{+2}$  прилить небольшое количество раствора нитрата висмута  $\text{Bi}(\text{NO}_3)_3$  появляется черный бархатистый осадок металлического висмута.



### **39. Характеристика катионов 6-ой аналитической группы.**

К шестой аналитической группе катионов относятся ионы  $\text{Cu}^{2+}$ ,  $\text{Co}^{2+}$ ,  $\text{Ni}^{2+}$ ,  $\text{Cd}^{2+}$  и  $\text{Hg}^{2+}$ . Хотя элементы образующие эти катионы расположены в разных группах периодической системы Д.И. Менделеева: медь в первой, кадмий и ртуть во второй, кобальт и никель в восьмой, все эти катионы характеризуются способностью к комплексообразованию. Их гидроксиды растворяются в избытке аммиака с образованием аминокомплексов различного состава.

Групповым реактивом на катионы 6-ой группы является концентрированный раствор  $\text{NH}_4\text{OH}$  в избытке. Действием группового реактива катионы 6-й группы образуют растворимые комплексные соли:



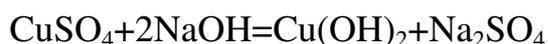
### **40. Аналитические реакции катиона $\text{Cu}^{2+}$ .**

1. Действие  $\text{NH}_4\text{OH}$ . При осторожном прибавлении гидроокиси аммония к раствору соли  $\text{Cu}^{2+}$  осаждаются основные соли сине-зеленого

цвета, растворимые в избытке реактива. При этом образуется комплексные соли интенсивно-синего цвета.

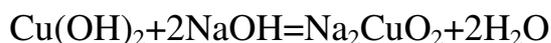


2. Действие KOH и NaOH. Едкие щелочи при действии на растворы солей  $\text{Cu}^{2+}$  осаждают на холоду сине-зеленый осадок гидроксида  $(\text{CuOH})_2$ .

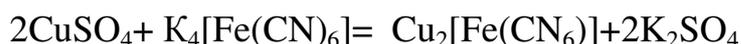


При продолжительном кипячении  $\text{Cu}(\text{OH})_2$  отщепляет воду, образуя  $\text{CuO}$  черного цвета  $\text{Cu}(\text{OH})_2 = \text{CuO} + \text{H}_2\text{O}$

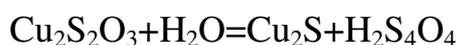
$\text{Cu}(\text{OH})_2$  растворим в разбавленных кислотах и в очень концентрированных растворах едких щелочей с образованием купритов темно-синего цвета



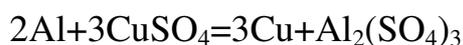
3. Действие  $\text{K}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6]$ . Ферроцианид калия в уксуснокислой среде выделяет из растворов соли  $\text{Cu}^{2+}$  осадок  $\text{Cu}_2[\text{Fe}(\text{CN})_6]$  красновато-коричневого цвета



4. Действие  $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ . Тиосульфат натрия выделяет из растворов солей  $\text{Cu}^{2+}$  при кипячении осадок сульфида закисной меди черного цвета.



5. Восстановление меди. Металлы, стоящие в ряду напряжений левее меди, выделяют её из растворов солей. Так действуют Al, Zn, Fe и другие.

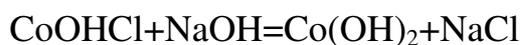


#### **41. Аналитические реакции катиона $\text{Co}^{2+}$ .**

1. Действие  $\text{NH}_4\text{OH}$ . При осторожном прибавлении гидроксида аммония к раствору соли  $\text{Co}^{2+}$  выделяется синий осадок основной соли



2. Действие KOH и NaOH. Едкие щелочи, вследствие образования гидрооксида кобальта, синий цвет переходит в розовый

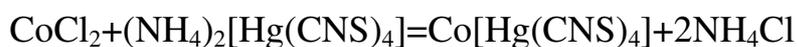


3. Действие KCNS или NH<sub>4</sub>CNS. Роданиды щелочных металлов и аммония вызывают в концентрированных растворах солей Co<sup>2+</sup> интенсивное синее окрашивание вследствие образования растворимых комплексных родано-кобальтиатов синего цвета по схеме.



Эту реакцию нужно проводить в присутствии изоамилового спирта, который извлекает из водного раствора при встряхивании комплексное соединение кобальта, и после отстаивания над водой образуется кольцо синего цвета.

4. Действие роданомеркуриата аммония (NH<sub>4</sub>)<sub>2</sub>[Hg(CNS)<sub>4</sub>]. К раствору соли Co<sup>2+</sup> прибавляют роданомеркуриат аммония, хорошо встряхивают и дают немного постоять. При этом выделяются крупные темно-синие кристаллы роданомеркуриата кобальта Co[Hg(CNS)<sub>4</sub>]. Выпадение осадка ускоряется в присутствии катиона Zn<sup>2+</sup>.



#### 42. Аналитические реакции катиона Ni<sup>2+</sup>.

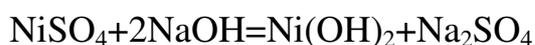
1. Действие NH<sub>4</sub>OH. Разбавленный раствор гидрооксида аммония выделяет из концентрированных растворов солей Ni<sup>2+</sup> осадок основных солей зеленого цвета.



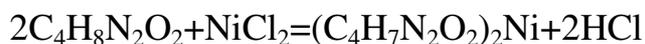
Осадок растворяется в избытке реактива с образованием комплексных аммиакатов синего цвета.



2. Действие KOH и NaOH. Едкие щелочи осаждают из растворов солей Ni<sup>2+</sup> на холоду сине-зеленый осадок Ni(OH)<sub>2</sub>, растворимый в кислотах



3. Действие реактива Чугаева или альфа-диметилгликсима-(CH<sub>3</sub>CNOH). В присутствии NH<sub>4</sub>OH и CH<sub>3</sub>CNOH диметилгликсим выделяет из растворов солей Ni<sup>2+</sup> осадок внутрикомплексной соли никельдиметилглиоксим ало-красного цвета.



#### 43. 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 *перманганатометрии*, где используются реакции окисления перманганатом калия; *хроматометрии* — используются реакции окисления дихроматом калия и *иодометрии* — используются реакции окисления элементарным иодом или восстановление иодид-ионами.

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.

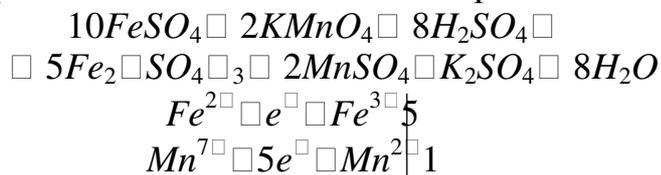
Окислительно-восстановительное титрование основано на том, что анализируемое вещество может существовать в двух формах — восстановленной (например, Fe<sup>2+</sup>) и окисленной (Fe<sup>3+</sup>).

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

#### 44. Перманганатометрия

В перманганатометрии стандартным раствором является раствор перманганата калия KMnO<sub>4</sub>. 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:

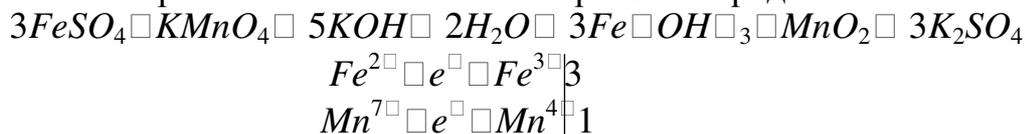


В кислой среде ион марганца присоединяет пять электронов, поэтому молярная масса эквивалента M<sub>f</sub>(KMnO<sub>4</sub>)

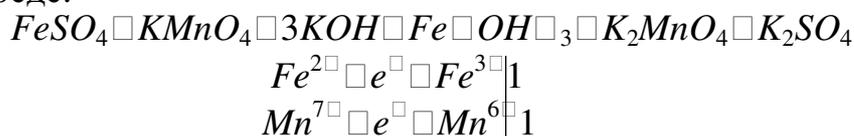
$$=M(\text{KMnO}_4)/5 = 158,04/5 = 31,61 \text{ г/моль.}$$

Ион железа теряет один электрон, поэтому эквивалентная масса  $\text{FeSO}_4$ , 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  $M_f(\text{KMnO}_4) = M(\text{KMnO}_4)/3 = 158,04/3 = 52,681 \text{ г/моль}$ . Ион железа теряет один электрон, поэтому эквивалентная масса  $\text{FeSO}_4$  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  $\text{FeSO}_4$  равна его молярной массе, так как ион железа теряет один электрон.

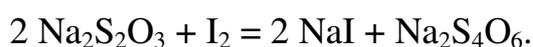
Окисление перманганатом калия проводят преимущественно в кислой среде, так как окислительная способность перманганата калия в кислой среде значительно выше, чем в нейтральной и щелочной: окислительно-восстановительный потенциал пары  $\text{MnO}_4^-/\text{Mn}^{2+}$  в кислой среде равен 1,51 В, а в нейтральной среде потенциал пары  $\text{MnO}_4^-/\text{MnO}_2$  равен 0,59 В.

#### 45. Сущность метода йодометрии.

Йодометрия - метод объемного анализа, при котором о количестве определяемого вещества судят по количеству выделяемого или поглощаемого йода. В основе метода лежат окислительно-восстановительные реакции превращения свободного йода в ионы или обратно

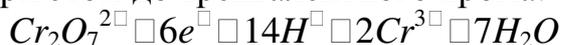


Йодометрией можно определять как восстановители, так и окислители. В качестве рабочих растворов применяют растворы йода и тиосульфата. Определение восстановителей производится непосредственным титрованием их раствора йода или способом обратного титрования. Примером титрования может служить определение тиосульфата



## 46. Хроматометрия

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



$$E_{Cr_2O_7^{2-}/Cr^{3+}} = 1,36В.$$

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.

## 47. Гравиметрический метод 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

недолжно 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. Послеосаждения 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

$$g = aF,$$

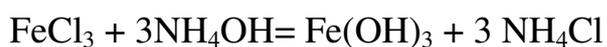
где a—масса весовой формы определяемого вещества, г; F

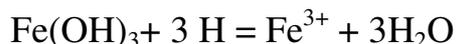
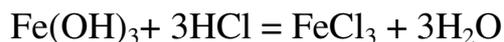
— аналитический множитель (фактор) весового анализа.

#### 48. Характеристика катионов 5-й группы.

В пятую аналитическую группу относятся ионы  $Mg^{2+}$ ,  $Mn^{2+}$ ,  $Fe^{2+}$ ,  $Bi^{3+}$  и другие. Из элементов, образующих эту группу в атомах железа и марганца происходят достройка электронного слоя от 8 до 18 электронов. Магний имеет законченные 2 и 8 электронные слои внешней оболочки. Аналитическая особенность катионов 5-й группы заключается в том, что гидроксиды их обладают выраженным основным свойством. Щелочи КОН и NaOH количественно осаждают катионы 5-й группы в виде гидроксидов, которые нерастворимы в избытке щелочей, но хорошо растворяются в разбавленных минеральных кислотах.

Групповым реактивом на катионы 5-й группы является избыток концентрированного раствора гидроксида аммония. Действием группового реактива катионы 5-й группы выпадают в осадок в виде гидроксидов, которые легко растворяются в разбавленных кислотах.

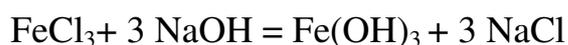




Гидроксиды катионов 5-й группы не обладают амфотерностью (отличие от катионов 4-й группы) и, не растворяясь в избытке реактива, не образуют растворимых аминокомплексов. Это свойство составляет основу отделения катионов 4й группы. Гидроксид магния в отличии от  $\text{Mg}(\text{OH})_2$  и  $\text{Mn}(\text{OH})_2$  хорошо растворяется в растворе хлорида аммония. Это свойство лежит в основе отделения и обнаружения катиона  $\text{Mg}^{2+}$ . Из катионов 5й группы магний имеет постоянную, а остальные катионы переменную степень окисления и обладают тенденцией к комплексообразованию. Обнаружение катиона  $\text{Mn}^{2+}$  основывается на окислительно- восстановительных реакциях, которые успешно применяются при анализе катионов 5й группы. В водных растворах только катион  $\text{Fe}^{3+}$  окрашен в желто- оранжевый цвет, остальные катионы бесцветны.

#### 49. Аналитические реакции катиона $\text{Fe}^{3+}$ .

1. Действие  $\text{KOH}$ ,  $\text{NaOH}$  Едкие щелочи выделяют из растворов  $\text{Fe}$  белый студенистый осадок, растворимый в избытке реактива и кислотах.

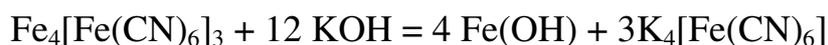


2 Действие  $\text{K}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6]$  Ферроцианид калия выделяет из растворов солей  $\text{Fe}^{3+}$

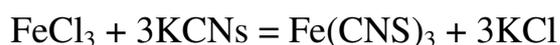
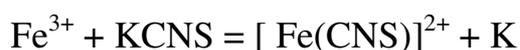
синий аморфный осадок " берлинской лазури" который не растворяется в разбавленных кислотах.

$$4\text{FeCl}_3 + 3\text{K}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6] = \text{Fe}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6]_3 + 12\text{KCl}$$

Едкие щелочи разлагают ферроцианид железа с выделением  $\text{Fe}(\text{OH})_3$



Действие  $\text{KCNS}$ ,  $\text{NH}_4\text{CNS}$ . Роданид калия вызывает в растворах солей  $\text{Fe}^{3+}$  темно- красное окрашивание вследствие образования комплексного катиона  $[\text{Fe}(\text{CNS})]^{2+}$



4 Действие кунферона  $C_6H_5N(NO)ONH_4$ . Кунферон образует с солями  $Fe^{3+}$  осадок красного цвета  $(C_6H_5NONO)_3Fe$ , растворимый в эфире, но не растворимый в кислотах.  $NH_4OH$  разрушает полученное соединение с выделением  $Fe(OH)_3$

## 50. Индикаторы методы нейтрализации

В методе нейтрализации конец химической реакции (эквивалентной точку) фиксируют с помощью кислотно-основных индикаторов. В качестве индикаторов применяют различные органические вещества, которые изменяют свою окраску в зависимости от концентрации ионов водорода в растворе.

По химической природе индикаторы в большинстве случаев представляют собой сложные органические соединения со слабыми кислотными или основными свойствами, у которых цвет недиссоциированных молекул отличается от цвета образуемых ими ионов. Существуют также индикаторы, которые не являются ни кислотами, ни основаниями. Метил оранжевый, метил красный, нейтральный красный, лакмус фенолфталеин, тимолфталеин являются более широко применяемыми в аналитической химии.