

**Т.Н.ОРКИНА**

**ХИМИЯ**

**ХИМИЧЕСКИЙ И ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИЙ АНАЛИЗ**

**Учебное пособие**

Оркина Т. Н. Химия. Химический и физико-химический анализ. Учебное пособие / СПб.: Изд-во Политехнического Ун-та, 2012. – 45с.

В пособии представлены цели и задачи современной аналитической химии - химических, физико-химических и физических методов анализа. Подробно изложены методики проведения качественного и количественного анализа. Дается описание лабораторных работ по качественному анализу растворов и металлических сплавов, а также расчеты и методика проведения титриметрического (объемного) анализа. Рассмотрены основы физико-химического анализа - построение фазовых диаграмм, термический анализ металлических сплавов и построение диаграмм плавкости.

Пособие соответствует образовательному стандарту дисциплин «Химия» и «Неорганическая химия» и предназначено для студентов высших учебных заведений, обучающихся по различным направлениям и специальностям в области техники и технологии по направлению «Материаловедение», «Металлургия» и другим. Пособие может быть полезно для студентов, обучающихся по любым техническим специальностям в рамках дисциплины «Химия».

## ВВЕДЕНИЕ

*Аналитическая химия* – это раздел химии, изучающий свойства и процессы превращения веществ с целью установления их химического состава. Установление химического состава веществ (химическая идентификация) – это ответ на вопрос о том, какие элементы или их соединения и в каких количественных соотношениях содержатся в анализируемом образце. Аналитическая химия развивает теоретические основы химического анализа веществ и материалов, разрабатывает методы идентификации, обнаружения, разделения и определения химических элементов и их соединений, а также методы установления строения вещества. Обнаружение или, как говорят, открытие элементов или ионов, входящих в состав исследуемого вещества, составляют предмет *качественного анализа*. Определение концентраций или количества химических веществ, входящих в состав анализируемых объектов, составляет задачу *количественного анализа*. Качественный анализ обычно предшествует количественному анализу, так как для выполнения количественного анализа требуется знать качественный состав анализируемого образца. Когда состав изучаемого объекта известен заранее, качественный анализ проводят по мере необходимости.

### 1. МЕТОДЫ АНАЛИТИЧЕСКОЙ ХИМИИ

Для обнаружения какого-либо компонента обычно используют так называемый аналитический сигнал. *Аналитический сигнал* – это видимые изменения в самом объекте исследования (образование осадка, изменение окраски и т.д.) или изменение параметров измерительных приборов (отклонение стрелки прибора, изменение цифрового отсчета, появление линии в спектре и пр.). Для получения аналитического сигнала используют химические реакции разных типов (ионообменные, комплексообразования, окислительно-восстановительные), различные процессы (например, осаждение, выделение газов), а также разнообразные химические, физические и биологические свойства самих веществ и продуктов их реакций. Поэтому

аналитическая химия располагает различными методами для решения своих задач.

**Химические методы (химический анализ)** основаны на проведении химической реакции между изучаемым образцом и специально подобранными реактивами. В химических методах аналитический сигнал, возникающий в результате химической реакции, наблюдают, главным образом, визуально.

**Физико-химические методы** анализа основаны на количественном изучении зависимости *состав – физическое свойство* объекта. Аналитическим сигналом служит электрический потенциал, сила тока, сопротивление и др., или любой другой параметр (температура фазовых превращений, твердость, плотность, вязкость, давление насыщенного пара и т.п.), связанный определенной функциональной зависимостью с составом и концентрацией объекта исследования. Физико-химические методы исследования обычно требуют применения высокочувствительной аппаратуры. Достоинствами этих методов являются их объективность, возможность автоматизации и быстрота получения результатов. Примером физико-химического метода анализа является потенциметрическое определение рН раствора с помощью измерительных приборов - потенциометров. Этот метод позволяет не только измерять, но и непрерывно следить за изменением рН при протекании в растворах каких-либо процессов.

**В физических методах анализа** аналитический сигнал, как правило, получают и регистрируют с помощью специальной аппаратуры. К физическим методам, прежде всего, относятся оптические спектроскопические методы анализа, основанные на способности атомов и молекул испускать, поглощать и рассеивать электромагнитное излучение. Регистрируя испускание, поглощение или рассеяние электромагнитных волн анализируемым образцом, получают совокупность сигналов, характеризующих ее качественный и количественный состав.

Между всеми тремя методами нет резкой границы, поэтому это деление несколько условно. Например, в химических методах пробу подвергают сначала действию какого-либо реагента, т.е. проводят определенную химическую реакцию, и только после этого наблюдают и измеряют физическое свойство. При анализе физическими методами наблюдение и измерение выполняют непосредственно с анализируемым материалом, используя специальную аппаратуру, причем химические реакции, если они проводятся, играют вспомогательную роль. В соответствии с этим в

химических методах анализа главное внимание уделяют правильному выполнению химической реакции, в то время как в физико-химических и физических методах основной упор делается на соответствующее аппаратное обеспечение измерения – определение физического свойства.

## 2. КЛАССИФИКАЦИЯ ХИМИЧЕСКИХ И ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИХ МЕТОДОВ

Химические и физико-химические методы анализа классифицируют в зависимости от массы и объема анализируемых проб. По количеству вещества или смеси веществ (пробы), используемого для анализа, различают макро-, полумикро-, субмикро-, и ультрамикроанализ. В таблице 1 приведены диапазоны массы и объема растворов пробы, рекомендуемые отделением аналитической химии ИЮПАК (аббревиатура с английского Международного союза теоретической и прикладной химии).

Таблица 1

| Вид анализа       | Масса пробы, г      | Объем раствора, мл |
|-------------------|---------------------|--------------------|
| Макроанализ       | более 0,1           | $10-10^3$          |
| Полумикроанализ   | 0,01-0,1            | $10^{-1} - 10$     |
| Микроанализ       | менее<br>0,01       | $10^{-2} - 1$      |
| Субмикроанализ    | $10^{-4} - 10^{-3}$ | менее $10^{-2}$    |
| Ультрамикроанализ | менее $10^{-4}$     | менее $10^{-3}$    |

В зависимости от характера поставленной задачи различают следующие виды анализа.

**1. Элементный анализ** – установление наличия и содержания отдельных элементов в данном веществе, т.е. нахождение его элементного состава.

**2. Фазовый анализ** – установление наличия и содержания отдельных фаз исследуемого материала. Например, углерод в стали может находиться в виде графита или в форме карбидов железа. Задача фазового анализа – найти, сколько углерода содержится в виде графита и сколько в виде карбидов.

**3. Молекулярный анализ (вещественный анализ)** - установление наличия и содержания молекул различных веществ (соединений) в материале. Например, в атмосфере определяют количество CO, CO<sub>2</sub>, N<sub>2</sub>, O<sub>2</sub> др. газы.

**4. Функциональный анализ** – установление наличия и содержания функциональных групп в молекулах органических соединений, например аминогрупп (-NH<sub>2</sub>), нитро(-NO<sub>2</sub>), гидроксильных (-OH) и других групп.

В зависимости от характера анализируемого материала различают **анализ неорганических и органических веществ**. Выделение анализа органических веществ в отдельный раздел аналитической химии связано с особенностями органических веществ. Даже первый этап анализа – перевод проб в раствор - существенно образом различается для органических и неорганических веществ.

**Основными этапами любого химического анализа** сложных материалов являются следующие действия.

1. Отбор пробы для анализа. Средний состав пробы должен соответствовать среднему составу всей партии анализируемого материала.

2. Разложение пробы и перевод ее в раствор. Пробу растворяют в воде или кислотах, сплавляют с различными веществами или используют другие способы или химические воздействия.

3. Проведение химической реакции:  $X + R = P$ , где X – компонент пробы; R – реагент; P – продукт реакции.

4. Фиксация или измерение какого-либо физического параметра продукта реакции, реагента или определяемого вещества.

Рассмотрим более подробно два вида химического анализа – **качественный и количественный анализ**.

### 3. КАЧЕСТВЕННЫЙ АНАЛИЗ

Задачей качественного анализа является идентификация компонентов и определение качественного состава вещества или смеси веществ. Обнаружение или, как говорят, открытие элементов или ионов в составе исследуемого вещества производят, переводя их в соединение, обладающее какими-либо характерными свойствами, т. е. фиксируют появление аналитического сигнала. Происходящие при этом химические превращения называются аналитической реакцией. Вещество, с помощью которого проводят открытие – реактивом или реагентом.

Существуют разные приемы качественного анализа, требующие применения различных количеств исследуемого вещества в соответствии с таблицей 1. Например: в *макроаналитическом методе* берут около 1г вещества (0,5 г для металлов и сплавов) и растворяют в 20-30 мл воды. Реакции проводят в пробирках (пробирочный анализ). В случае проведения *микроанализа* веществ берут примерно в 100 раз меньше по сравнению с макроанализом (миллиграммы твердого вещества и несколько десятых миллилитров раствора). Для открытия отдельных частей применяют высокочувствительные реакции, позволяющие обнаружить присутствие малых количеств элемента или иона. Выполнение реакций производят либо микрокристаллическим, либо капельным методом. *Микрокристаллические реакции* выполняют на предметном стекле и о присутствии элемента судят по форме образующихся кристаллов, которые рассматривают под микроскопом. *Капельные реакции*, сопровождающиеся изменением окраски раствора и образованием окрашенных осадков, выполняют на полоске фильтровальной бумаги, нанося на нее по капле исследуемые растворы и реактивы. Иногда капельные реакции проводят на специальной «капельной пластинке» - фарфоровой пластинке с углублениями, а также на часовом стекле или в фарфоровом тигле малого размера. *Полумикроанализ (полумикрометод)* занимает промежуточное положение между макро- и микроанализом. Необходимое для исследования состава количество вещества, примерно 20-25 раз меньше, чем при проведении макроанализа – около 50мг твердого вещества и 1мл раствора. В данном методе сохраняется система макроанализа и открытия ионов, но все реакции выполняют с малыми количествами вещества, пользуясь специальной техникой и аппаратурой. Например, реакции проводят в маленьких пробирках на 1-2мл, в которые растворы вводят с помощью пипеток. Отделение осадков производят только центрифугированием. *Субмикроанализ и ультрамикроанализ* проводятся по специальным методикам с использованием микроскопов разной степени увеличения, электронных микроскопов и другой аппаратуры. Их рассмотрение не входит в задачу данного пособия.

В качественном анализе химические реакции проводят чаще всего в растворе, так называемым *«мокрым путем»*. Но иногда возможно проведение твердофазных реакций, т.е. реакций *«сухим путем»*. Вещество и соответствующие реактивы берут в твердом виде и для проведения реакций нагревают до высокой температуры. Примером таких реакций могут служить реакции окрашивания пламени солями некоторых металлов. Известно, что

соли натрия окрашивают пламя в ярко-желтый цвет, соли калия – в фиолетовый, соли меди – в зеленый. По этой окраске можно обнаружить присутствие указанных элементов в исследуемом веществе. К реакциям «сухим путем» относятся также реакции образования *окрашенных перлов – стеклообразных сплавов различных солей*. Например буры –  $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$  или перлов двойной соли  $\text{NaNH}_4\text{HPO}_4 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ . Эти методы называются пирохимическими и широко используются для определения минералов и горных пород. Но в основном, в качественном анализе реакции проводятся «мокрым путем» между растворенными веществами.

### 3.1. Методика проведения качественного анализа

Первый этап любого анализа состоит в переведении пробы в раствор с помощью различных растворителей. При анализе неорганических веществ в качестве растворителей чаще всего используются вода, водные растворы кислот, щелочей, реже – других неорганических веществ. Затем проводят характерные реакции открытия ионов. *Качественные реакции открытия ионов – это химические реакции, которые сопровождаются внешним эффектом (изменение окраски раствора, выделение газа, образование осадка), на основании которого можно судить, что реакция имеет место.* Чаще всего имеют дело с водными растворами солей, кислот, оснований, между которыми протекают ионообменные реакции (реже – окислительно-восстановительные).

Та или иная аналитическая реакция должна выполняться в определенных условиях, зависящих от свойств образующихся соединений. При несоблюдении этих условий результаты открытия ионов могут оказаться недостоверными. Например, осадки, растворимые в кислотах, не выпадают из раствора при избытке кислоты. Поэтому необходимо соблюдать следующие *условия проведения реакций*.

1. Надлежащая среда исследуемого раствора, которая создается прибавлением кислоты или щелочи.

2. Определенная температура раствора. Например, реакции образования осадков, растворимость которых сильно возрастает с температурой, проводят на «холоду». Наоборот, если реакция протекает чрезвычайно медленно, требуется нагревание.

3. Достаточно высокая концентрация открываемого иона, так как при малых концентрациях реакция не проходит, т.е. реакция малочувствительна.

Понятие «чувствительность реакции» количественно характеризуется двумя показателями: *открываемый минимум* и *предельное разбавление*. Для экспериментального определения чувствительности реакцию многократно повторяют с исследуемыми растворами, постепенно уменьшая количество растворенного вещества и объем растворителя. *Открываемый минимум (Y)* – это наименьшее количество вещества, которое может быть открыто посредством данной реакции при определенных условиях ее выполнения. Выражают в микрограммах (1Y - миллионные доли грамма,  $10^{-6}$ г). Открываемый минимум не может полностью характеризовать чувствительность реакции, так как имеет значение концентрация открываемого иона в растворе. *Предельное разбавление (1:G)* характеризует наименьшую концентрацию вещества (иона), при которой его можно открыть посредством данной реакции; где G – массовое количество растворителя, приходящееся на единицу массы открываемого вещества или иона. В макроанализе и полумикрометоде применяют те реакции, чувствительность которых превышает 50Y, а предельное разбавление 1: 1000.

При выполнении аналитических реакций следует учитывать не только чувствительность, но и *специфичность реакции* – возможность открытия данного иона в присутствии других ионов. *Открытие ионов посредством специфических реакций, производимое в отдельных порциях исследуемого раствора в произвольной последовательности, называется дробным анализом*. Но специфических реакций не так много. Чаще приходится иметь дело с реактивами, дающими одинаковый или сходный эффект реакции со многими ионами. Например, хлорид бария осаждает из раствора карбонат- и сульфат- ионы в виде осадков  $BaCO_3$  и  $BaSO_4$ . *Реактивы, дающие одинаковый аналитический сигнал с ограниченным числом ионов, называются избирательными или селективными*. Чем меньше число ионов, открываемых данным реактивом, тем выше степень селективности реактива.

Иногда посторонние ионы не реагируют с данным реактивом, но уменьшают чувствительность реакции или изменяют характер образующихся продуктов. В этом случае надо учитывать предельное соотношение концентраций открываемого и постороннего ионов, а также использовать маскирующие средства (приемы или реактивы). Мешающий ион переводят в малодиссоциирующие соединения или комплексные ионы, его концентрация в растворе понижается, и этот ион уже не препятствует открытию анализируемых ионов. Все выше перечисленные особенности и приемы

используются при разработке последовательности проведения химических реакций в процессе анализа. Если реакции, используемые при анализе, неспецифичны, и мешающее влияние посторонних ионов устранить нельзя, то применение дробного метода становится невозможным и прибегают к *систематическому ходу анализа*.

Систематический ход анализа – это определенная последовательность реакций, разработанная с таким расчетом, чтобы открытие каждого иона производилось лишь после открытия и удаления всех мешающих этому открытию ионов. При систематическом ходе анализа из сложной смеси ионов производят выделение отдельных групп ионов, пользуясь сходным отношением их к действию некоторых реактивов, называемых групповым реагентом. Например, одним из групповых реагентов является хлорид натрия, который производит сходное действие на ионы  $\text{Ag}^+$ ,  $\text{Pb}^{2+}$ ,  $\text{Hg}_2^{2+}$ . Действие хлорида натрия на растворимые соли, содержащие эти катионы, приводит к образованию осадков, нерастворимых в хлороводородной кислоте:



Все остальные ионы, если подействовать  $\text{HCl}$ , перейдут в раствор, а три катиона  $\text{Ag}^+$ ,  $\text{Pb}^{2+}$  и  $\text{Hg}_2^{2+}$  будут отделены от других с помощью группового реагента  $\text{NaCl}$ . Применение групповых реагентов представляет большие удобства: сложная задача распадается на ряд более простых. Кроме того, если какая-либо группа ионов полностью отсутствует, то ее групповой реагент не даст с анализируемым раствором никакого осадка. В этом случае не имеет смысла проводить реакции на отдельные ионы этой группы. В результате достигается значительная экономия труда, времени и реактивов. Из вышесказанного следует, что в качественном анализе в основу классификации ионов положено различие в растворимости некоторых образуемых ими соединений; на основании этого различия основан метод отделения одной группы ионов от другой. Основная классификация катионов была введена выдающимся русским химиком Н.А. Меншуткиным (1871г.).

В основу классификации анионов положена растворимость солей бария и серебра в соответствующих кислотах. Эта классификация не является строго установленной, так как различные авторы подразделяют анионы на различное число групп. Один из самых распространенных вариантов – подразделение изучаемых анионов на три группы:

- анионы, образующие нерастворимые в воде соли бария;

- анионы, образующие нерастворимые в воде и азотной кислоте соли серебра;

- анионы, образующие растворимые в воде соли бария и серебра.

В противоположность катионам анионы в большинстве случаев не мешают обнаружению друг друга, поэтому к реакциям отделения анионов приходится прибегать только в редких случаях. Чаще обнаружение анионов ведут дробным анализом, т.е. в отдельных порциях исследуемого раствора. При анализе анионов групповые реагенты обычно применяются не для разделения групп, а лишь для их обнаружения. Отсутствие в исследуемом растворе какой-либо группы значительно облегчает работу.

### **3.2. Лабораторные работы по теме «Качественный анализ»**

#### ***Лабораторная работа №1***

#### ***Химический анализ природной воды***

*Цель работы:* Проведение качественного анализа неизвестного раствора, содержащего ионы, которые могут содержаться в природной воде разной степени загрязненности:  $\text{Cl}^-$ ,  $\text{CO}_3^{2-}$ ,  $\text{SO}_4^{2-}$ ,  $\text{S}^{2-}$ ,  $\text{NH}_4^+$ ,  $\text{Fe}^{2+}$ ,  $\text{Fe}^{3+}$ ,  $\text{Ca}^{2+}$ ,  $\text{Mg}^{2+}$

*Необходимое оборудование:* пробирки емкостью 8-10 мл, применяющиеся в макроанализе, штатив для пробирок.

*Необходимые реактивы:* хлороводородная кислота  $\text{HCl}$ , хлорид бария  $\text{BaCl}_2$ , нитраты свинца  $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$  или кадмия  $\text{Cd}(\text{NO}_3)_2$ , нитрат серебра  $\text{AgNO}_3$ , реактив Несслера (сильно щелочной раствор комплексной соли  $\text{K}_2[\text{HgI}_4]$ ), желтая кровяная соль  $\text{K}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6]$  или тиоцианат калия  $\text{KNCS}$ , красная кровяная соль  $\text{K}_3[\text{Fe}(\text{CN})_6]$ , оксалат аммония, гидроксид аммония  $\text{NH}_4\text{OH}$ , хлорид аммония  $\text{NH}_4\text{Cl}$ , оксалат аммония  $(\text{NH}_4)_2\text{C}_2\text{O}_4$ , гидроортофосфат натрия  $\text{Na}_2\text{HPO}_4$ .

#### *Методика выполнения работы.*

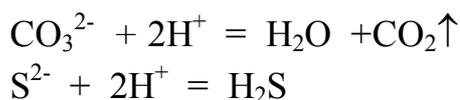
Анализ исследуемого раствора проводится сначала в определенной последовательности проведения реакций открытия ионов, соответствующей систематическому анализу. Методом дробного анализа, т.е. в произвольной последовательности проведения реакций, могут быть открыты ионы двух- и трехвалентного железа, кальция, магния и аммония. Перед тем, как приступать к анализу раствора, выданного преподавателем, необходимо

провести пробные качественные реакции на все ионы, которые могут содержаться в исследуемом растворе, чтобы пронаблюдать визуально те аналитические сигналы (осадки, газообразные продукты, изменение цвета раствора и пр.), которые соответствуют открываемым ионам. Следует обратить внимание на цвет и структуру образующихся осадков. Например, при открытии иона магния образуется мелкокристаллический, незначительный по массе осадок двойной соли - ортофосфата магния-аммония  $MgNH_4PO_4$ , образующейся в процессе кристаллизации двух солей  $Mg_3(PO_4)_2$  и  $(NH_4)_3PO_4$ . Если в ходе проведения качественной реакции на магний, образуется достаточно объемный белый осадок, в котором не просматривается кристаллическая структура, это свидетельствует об отсутствии иона магния. Техника выполнения лабораторной работы «Химический анализ природной» воды представлена в методическом описании, которое выдается каждому студенту на время выполнения лабораторной работы. Ниже приводятся примеры химических реакций открытия ионов (краткое ионное уравнение) в той последовательности, которой надо следовать при проведении анализа. Все уравнения реакций следует записать в отчете лабораторной работы в виде молекулярных и ионных уравнений реакций (полных и кратких).

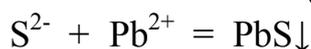
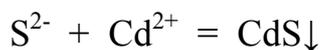
***Анализ раствора, содержащего ионы  $Cl^-$ ,  $CO_3^{2-}$ ,  $SO_4^{2-}$ ,  $S^{2-}$ ,  $NH_4^+$ ,  $Fe^{2+}$ ,  $Fe^{3+}$ ,  $Ca^{2+}$ ,  $Mg^{2+}$***

Студент получает раствор, содержащий любые ионы из перечисленных выше. Каждый ион следует открывать в отдельной пробе раствора, отбирая небольшое количество (0,5-1,0 мл) полученного от преподавателя раствора в тщательно вымытую пробирку. Открытие ионов следует проводить в следующей последовательности.

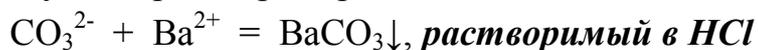
***Действие на исследуемый раствор разбавленной хлороводородной кислоты.*** Выделение пузырьков газа, не обладающего запахом, может свидетельствовать о наличии карбонат-иона. Выделение сероводорода, имеющего запах тухлых яиц, и возможное помутнение раствора указывает на присутствие сульфид-иона:



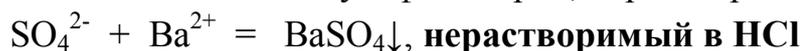
В отдельной пробе проводим ***качественную реакцию на ион  $S^{2-}$*** , используя ***нитрат кадмия*** (выпадение желтого осадка сульфида кадмия) ***или нитрат свинца (II)*** (выпадение черного осадка сульфида свинца):



Подтверждаем или опровергаем **присутствие в растворе  $CO_3^{2-}$  действием раствора хлорида бария**. Выпадение белого осадка карбоната бария, растворимого в HCl с выделением диоксида углерода свидетельствует о наличии в исследуемом растворе карбонат-иона:



**Раствор хлорида бария** является также реактивом для **открытия иона  $SO_4^{2-}$** . Образующийся белый осадок сульфата бария, нерастворим в HCl.



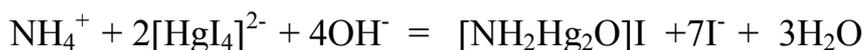
**Открытие хлорид-иона** проводим действием на исследуемый раствор **нитрата серебра**. Следует убедиться, что образующийся белый осадок нерастворим в разбавленной азотной кислоте:



Растворение осадка может свидетельствовать о наличии сульфат- или карбонат-иона. Следует также учесть, что при наличии в растворе сульфид-иона, нитрат серебра дает черный осадок сульфида серебра. Для разделения осадков добавляют раствор гидроксида аммония. Осадок хлорида серебра растворяется с образованием комплексной соли  $[Ag(NH_3)_2]Cl$ . Затем дают жидкости отстояться от черного осадка сульфида серебра, сливают в другую пробирку и приливают разбавленный раствор азотной кислоты для разрушения комплекса и выпадения белого осадка хлорида серебра по реакции:

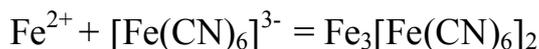


Определение в исследуемом растворе иона  $NH_4^+$  проводится с помощью **реактива Несслера**. Реактив Несслера представляет собой сильно щелочной раствор комплексной соли  $K_2[HgI_4]$ . **Испытуемый раствор следует приливать к реактиву Несслера!** Иначе образующийся продукт реакции будет растворяться в избытке раствора, содержащего ион аммония. На присутствие иона аммония указывает образование кирпично-красного осадка комплексной соли сложного состава по реакции:

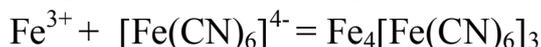


Далее в отдельных порциях в любом порядке (метод дробного анализа) определяют присутствие  $Fe^{2+}$ ,  $Fe^{3+}$ ,  $Ca^{2+}$ ,  $Mg^{2+}$ .

Для открытия  $Fe^{2+}$  используют раствор красной кровяной соли  $K_3[Fe(CN)_6]$  - гексацианоферрат(III) калия. Синяя окраска раствора («берлинская лазурь») указывает на присутствие иона двухвалентного железа:



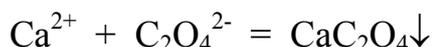
Для открытия  $Fe^{3+}$  используют раствор желтой кровяной соли  $K_4[Fe(CN)_6]$  - гексацианоферрат(II) калия. Синяя окраска раствора («турнбулева синь») указывает на присутствие иона трехвалентного железа:



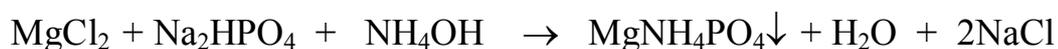
Можно использовать также раствор *тиоцианата (роданида) калия*  $KNCS$ . Кроваво-красная окраска соединения тиоцианата железа(III) подтверждает обнаружение в исследуемом растворе  $Fe^{3+}$ :



*Открытие иона кальция* проводим действием на исследуемый раствор *оксалата аммония*  $(NH_4)_2C_2O_4$ . Выпадает белый осадок оксалата кальция:



**10. Открытие иона магния** проводим с помощью *раствора  $Na_2HPO_4$  в присутствии растворов хлорида аммония и гидроксида аммония (разбавленный раствор)*. Образование белого мелкокристаллического слабо проявляющегося осадка двойной соли ортофосфата магния-аммония  $MgNH_4PO_4$  (так называемая «шелковистая муть») указывает на присутствие иона магния, например по реакции:



В раствор добавляют хлорид аммония для более полного сдвига равновесия в сторону конечных продуктов.

## ***Лабораторная работа №2***

### ***Анализ металлов и сплавов***

*Цель работы:* Установление химического состава металлического сплава, содержащего от одного до трех компонентов методом качественного анализа.

*Необходимое оборудование:* пробирки емкостью 8-10мл, применяемые для макроанализа, штатив для пробирок, керамические тигель для прокаливания, штатив с кольцом и треугольная подставка под тигель, которая устанавливается на кольцо, газовая горелка, фарфоровые чашки и щипцы тигельные, фильтровальная бумага.

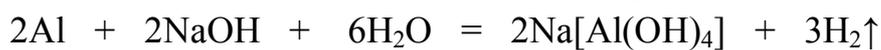
*Необходимые реактивы:* растворы кислот HCl, H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, HNO<sub>3</sub> – разбавленные (1н. или 2н.) и концентрированные (находятся в вытяжном шкафу), NaOH (разб. и конц.), Na<sub>2</sub>HPO<sub>4</sub>, NH<sub>4</sub>OH (разб. и конц.), NH<sub>4</sub>Cl (разб. и конц.), Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, Na<sub>2</sub>S, Co(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>, спиртовой раствор ализарина, металлы (в виде стружки, мелких кусочков или гранул): алюминий, цинк, свинец, олово, магний, кадмий, медь и два сплава меди.

При анализе сплавов важно отношение сплава к действию растворителя, которое определяется свойствами основного компонента сплава. В аналитической химии сплавы подразделяются на 4 группы.

**Первая группа – сплавы железа.** Значение электродного потенциала  $E^0(\text{Fe}^{2+}/\text{Fe}^0) = -0,44\text{В}$ , поэтому сплавы железа растворяются в разбавленной и концентрированной HCl, а также в разбавленных H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> и HNO<sub>3</sub>. Некоторые сплавы на основе железа, содержащие хром, вольфрам, ванадий, молибден и некоторые другие металлы, требуют кипячения в «царской водке» (1объем HNO<sub>3</sub> + 3объема HCl) или смесях кислот, а иногда даже сплавления с пероксидом натрия Na<sub>2</sub>O<sub>2</sub> или щелочами.

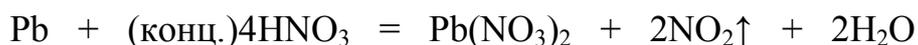
**Вторая группа - сплавы меди.** Значение электродного потенциала  $E^0(\text{Cu}^{2+}/\text{Cu}^0) = +0,34\text{В}$ , поэтому сплавы на основе меди не взаимодействуют с хлороводородной и разбавленной серной кислотами. Растворяют такие сплавы в разбавленной и концентрированной азотной кислоте.

**Третья группа – сплавы алюминия и магния,** которые хорошо растворимы в любых кислотах. Амфотерные металлы (Al, Sn, Zn и др.), входящие в состав сплава, а также кремний, растворяют в щелочах:



Другие компоненты сплава остаются в осадке в виде свободных металлов или, частично, в виде гидроксидов (их можно растворить в азотной кислоте и проводить анализ раствора).

**Четвертая группа - сплавы свинца и олова,** нерастворимые в разбавленных HCl и H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, так как в этих кислотах образуются плохо растворимые соединения сульфатов и хлоридов свинца и олова. Для растворения этих сплавов применяют азотную кислоту, например:



осадок -β-оловянной кислоты

При анализе сплавов необходимо обращать внимание на интенсивность окраски и количество осадков, выпадающих в реакциях. Все зависит от того,

какого компонента в сплаве больше: например, есть сплавы меди, содержащие свинец, а есть сплавы на основе свинца, содержащие медь.

*Методика выполнения работы.*

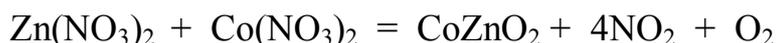
Суть работы сводится к тому, что металл под действием растворителя - растворов  $\text{NH}_4\text{Cl}$ (конц.),  $\text{NaOH}$  ( конц.),  $\text{HCl}$  (разб. и конц.),  $\text{HNO}_3$ (разб. и конц.) окисляют, и с помощью характерных реакций открытия ионов доказывают наличие тех или иных катионов. Растворение металлов во всех случаях ведут при слабом нагревании в течение 3-5 минут в 1-2 мл растворителя. *С концентрированными кислотами работать только в вытяжном шкафу, соблюдая особую осторожность!*

***Для открытия катиона магния кусочек металла растворяют в концентрированном растворе хлорида аммония.*** Взаимодействие магния с раствором  $\text{NH}_4\text{Cl}$  объясняется частичным гидролизом с образованием слабокислой среды и последующим взаимодействием магния с хлороводородной кислотой. Интенсивное выделение водорода дает основание предположить, что это магний (алюминий очень медленно взаимодействует с раствором хлорида аммония). Часть полученного раствора (1-2 мл) разбавляют примерно 1 мл воды, добавляют 1 мл разбавленной  $\text{HCl}$  и проводят реакцию открытия ионов магния по реакции с помощью раствора  $\text{Na}_2\text{HPO}_4$  в присутствии разбавленных растворов хлорида аммония и гидроксида аммония. Образованием белого мелкокристаллического осадка двойной соли  $\text{MgNH}_4\text{PO}_4$  подтверждает наличие катионов магния.

Если магний не обнаружен, к следующему кусочку металла приливают концентрированный раствор  $\text{NaOH}$  и осторожно нагревают до начала реакции. Обильное выделение водорода возможно в случае алюминия. Цинк менее активно взаимодействует со щелочью, а олово и свинец растворяются чрезвычайно медленно. В случае растворения металла в щелочи проводят качественные реакции на алюминий и цинк.

***Для открытия катиона алюминия кусочек металла растворяют в разбавленной  $\text{HCl}$ ,*** и обнаруживают алюминий, нанося на фильтровальную бумагу каплю полученного раствора и каплю раствора ализарина в парах концентрированного раствора аммиака. Если подсушить бумагу над пламенем горелки, то аммиак улетучивается, и фиолетовая окраска ализарина заменяется бледно-желтой, на фоне которой видно розовато-красное пятно, что свидетельствует о наличии катиона алюминия, т. к. ализарин образует с гидроксидом алюминия труднорастворимое соединение красного цвета.

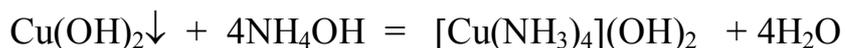
**Для открытия катиона цинка два кусочка металла растворяют в разбавленной азотной кислоте.** Смачивают фильтровальную бумагу полученным раствором нитрата цинка, наносят 2-3 капли разбавленного раствора нитрат кобальта (II) и прокаливают бумагу в тигле, используя треугольную подставку под тигель, которая устанавливается на кольцо штатива. (*Прокаливание проводить в вытяжном шкафу; тигель придерживать тигельными щипцами!*). При наличии катиона цинка пепел окрашивается в зеленый цвет за счет образования цинката кобальта (II) –  $\text{CoZnO}_2$ , так называемая «Зелень Римана», по реакции:



Если магний, алюминий и цинк не обнаружены, растворяют следующие кусочки металла в разбавленной  $\text{HNO}_3$  - для обнаружения свинца и меди; и в концентрированной  $\text{HNO}_3$  – для обнаружения олова. Для растворения кадмия используют концентрированную  $\text{HCl}$ .

**Для открытия катиона свинца** часть полученного после взаимодействия свинца с азотной кислотой раствора  $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$  отливают в другую пробирку и добавляют сульфат натрия. Выпавший белый осадок  $\text{PbSO}_4$  свидетельствует о том, что растворенный металл – свинец.

**Для открытия катиона меди** используют реакцию взаимодействия полученного после растворения в азотной кислоте голубого раствора  $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$  с разбавленным раствором гидроксида аммония. Образовавшийся осадок гидроксида меди (II) затем образует темно-синий раствор комплексного аммиаката меди – гидроксида тетраамминомеди (II):



**Для открытия катиона олова** 1-2 кусочка металла осторожно растворяют в концентрированной азотной кислоте. Растворение проводят в вытяжном шкафу. После протекания реакции в пробирку сразу же налить воды, чтобы предотвратить попадание в атмосферу ядовитого бурого газа – диоксида азота. При наличии олова образуется желтовато-белый осадок  $\beta$ -оловянной кислоты, не растворяющейся после разбавления раствора. Если исследуемый кусочек металла – сплав меди с оловом (бронза), то при растворении в соответствии с пунктами 6 и 7 обнаруживаются катионы меди и олова.

**Для открытия катиона кадмия** в растворе 1-2 кусочка металла (*осторожно, в вытяжном шкафу!*) растворяют в концентрированной  $\text{HCl}$ . Часть полученного раствора отливают в другую пробирку и добавляют по каплям при постоянном встряхивании пробирки разбавленный раствор  $\text{NaOH}$

до появления легкого помутнения, а затем приливают раствор сульфида натрия. Щелочь добавляется для нейтрализации избытка соляной кислоты. В щелочной среде в присутствии ионов  $\text{Cd}^{2+}$ , в зависимости от количества добавленной щелочи, образуется желтый или желто-оранжевый осадок сульфида кадмия  $\text{CdS}$ .

После выполнения работы необходимо составить отчет. Для каждого металла написать реакцию с растворителем, под действием которого металл окисляется и переводится в раствор в виде катиона металла. Затем привести реакцию, доказывающую наличие катиона металла в данном растворе и указать идет она или не идет.

Методика проведения анализа неизвестного сплава изложена в методическом описании *«Анализ металлов»*, которое выдается студенту на время проведения лабораторной работы. Перед написанием отчета по лабораторной работе студенту следует повторить темы: «Окислительно-восстановительные реакции» и «Взаимодействие металлов с водой, кислотами и водными растворами щелочей и солей». В окислительно-восстановительных реакциях необходимо расставить коэффициенты в соответствии с предварительно составленными уравнениями электронного или ионно-электронного баланса (по требованию преподавателя).

#### 4. КОЛИЧЕСТВЕННЫЙ АНАЛИЗ

Задачей количественного анализа является определение концентраций или количества химических веществ, входящих в состав анализируемых объектов. Химические методы количественного анализа, также как и качественного, основаны на проведении химических реакций между изучаемым образцом и реактивом. По количеству затраченных реактивов или по количеству полученных продуктов реакции рассчитывают состав анализируемого образца. Обычно в химических методах аналитический сигнал, возникающий в результате реакции, наблюдают визуально. Различают гравиметрический и титриметрический методы количественного анализа. В гравиметрическом методе определяемую составную часть анализируемого вещества изолируют либо в чистом виде, либо в виде соединения определенного состава, которое затем взвешивают. Гравиметрия является простым и точным, но очень трудоемким и продолжительным методом анализа. Более широко используется метод объемного (титриметрического)

анализа. В титриметрическом анализе количественное определение химических веществ осуществляется путем точного измерения объемов растворов двух веществ, вступающих между собой в определенную химическую реакцию. В курсе химии студенты знакомятся с методикой наиболее часто применяемого титриметрического анализа.

#### **4.1. Титриметрические методы анализа**

Сущность титриметрического метода анализа состоит в том, что к исследуемому раствору неизвестной концентрации (называется - анализируемый или титруемый раствор) небольшими порциями добавляют **раствор известной концентрации (называется - стандартный раствор, рабочий раствор или титрант)** до тех пор, пока тем или иным способом не будет установлено, что затраченное количество реагента эквивалентно количеству определяемого вещества. Эта операция называется **титрованием**.

Методы титриметрического анализа классифицируют в зависимости от характера химической реакции, лежащей в их основе, и по способу проведения анализа. В титриметрии используют следующие основные типы химических реакций: кислотно-основные (реакции с переносом протона); окислительно-восстановительные (реакции с переносом электрона); реакции осаждения и комплексообразования. В соответствии с этим различают четыре основных титриметрических метода:

- метод кислотно-основного титрования (нейтрализации);
- метод окислительно-восстановительного титрования;
- метод осаждения;
- метод комплексонометрического титрования.

По способу проведения анализа различают **прямое, обратное и заместительное титрование**. При прямом титровании к раствору определяемого вещества непосредственно добавляют титрант. При работе по этому методу для определения концентрации щелочи необходим раствор кислоты; для определения концентрации восстановителя – раствор окислителя и т.д. При обратном титровании вещество сначала реагирует с точно известным количеством некоторого компонента, взятого в избытке. Не вступивший в реакцию избыток реагента титруют соответствующим стандартным раствором, и по результатам титрования определяется количество реагента, прореагировавшего с анализируемым веществом. В

заместительном титровании проводят реакцию определяемого вещества с некоторым реагентом, взятым в не контролируемом избытке, и затем титруют продукт реакции стандартным раствором, который «заместил» анализируемое вещество.

#### 4.2. Расчеты в титриметрическом методе анализа

В основе титриметрического (объемного) анализа лежит закон эквивалентов и все расчеты производят с применением этого закона.

Вещества взаимодействуют друг с другом в количествах, пропорциональных их эквивалентам:  $n_{\text{экв}}(A) = n_{\text{экв}}(B)$ .

**Эквивалент** – это реальная или условная частица вещества (X), которая может присоединять, замещать, высвобождать один ион водорода в кислотно-основных реакциях; или быть эквивалентна одному электрону в окислительно-восстановительных реакциях, или – единице заряда в обменных реакциях между солями. **Молярной массой эквивалента (эквивалентной массой) вещества Э(X) называют массу одного эквивалента этого вещества (измеряется в г/моль).** Для элементов в соединении она рассчитывается по формуле:  $\text{Э} = A/B$ , где A – атомная масса элемента; B – его валентность в соединении. Для соединений общая формула для расчета следующая:  $\text{Э}(X) = M(X)/|z|$ , где M(X) – молярная масса соединения; z – эквивалентное число, которое рассчитывается на основании стехиометрии соединения и определяется как суммарный заряд положительных или отрицательных частиц (реальных или условных).

Например: для соединения  $P_2^{5+}O_5^{2-}$   $z = |2(+5)| = 10$  или  $z = |5(-2)| = 10$ ,  
 $\text{Э}(P_2O_5) = M(P_2O_5)/10$ .

Эквивалентное число определяется также на основании стехиометрии реакции. Например,

для кислотно-основной реакции:

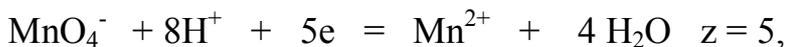


$\text{Э}(H_3PO_4) = M(H_3PO_4)/1$ , а для реакции



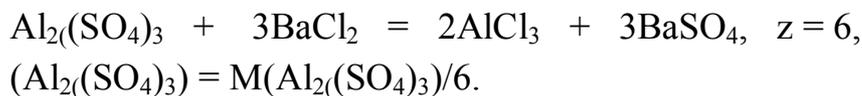
$\text{Э}(H_3PO_4) = M(H_3PO_4)/2$ .

В окислительно-восстановительной полуреакции:



$\text{Э}(KMnO_4) = M(KMnO_4)/5$ .

В обменной реакции:



Число эквивалентов веществ, вступающих в реакцию, равно  $n_{\text{экв}} = C_{\text{н}} V$ , где  $C_{\text{н}}$  – нормальная концентрация эквивалентов вещества в растворе (моль/л);  $V$  – объем раствора (л). Нормальная концентрация эквивалентов ( $C_{\text{н}}$ ) – число эквивалентов вещества в объеме раствора, выраженного в литрах (более ранее название «нормальность») – один из способов выражения концентрации растворов, широко распространенный в химии. Например: концентрация раствора  $\text{H}_2\text{SO}_4$   $C_{\text{н}} = 0,1$  моль/л (другая запись – 0,1н. раствор  $\text{H}_2\text{SO}_4$ ), т.е. в 1 литре раствора содержится 0,1 эквивалента  $\text{H}_2\text{SO}_4$ , выраженного в молях. Эквивалентная масса  $\mathcal{E}(\text{H}_2\text{SO}_4) = M(\text{H}_2\text{SO}_4)/2 = 98/2 = 49$  г/моль, Следовательно, в 1 литре 0,1н. раствора, содержится 4,9 г  $\text{H}_2\text{SO}_4$ .

Для двух стехиометрически реагирующих веществ, находящихся в растворе, закон эквивалентов удобно представить в виде:  $C_{\text{н1}} \cdot V_1 = C_{\text{н2}} \cdot V_2$ . где  $C_{\text{н1}}$  и  $C_{\text{н2}}$  – нормальные концентрации эквивалентов веществ в растворах 1 и 2 в (моль/л), а  $V_1$  и  $V_2$  – объемы этих растворов в (л). Если нормальная концентрация эквивалентов одного вещества известна, то, измеряя объемы растворов реагирующих веществ, можно рассчитать неизвестную концентрацию второго вещества. На этом основана методика расчетов в титриметрии.

### 4.3. Методика выполнения титриметрического анализа

В процессе титрования необходимо достаточно точно установить момент наступления эквивалентности, т.е. состояния системы, в котором число молей эквивалента определяемого вещества равно числу молей эквивалента реагента в добавляемом объеме титранта. Этот момент называется **точкой эквивалентности**. При достижении точки эквивалентности титрование обычно заканчивают, и делают отсчет затраченного объема титранта. Точка эквивалентности фиксируется по резкому изменению какого-либо свойства раствора. Наиболее широко используется наблюдение за окраской раствора. Если одно из реагирующих веществ окрашено, а продукты реакции бесцветны или имеют другую окраску, то в точке эквивалентности происходит изменение окраски. Очень часто титриметрические реакции проводят в присутствии **индикаторов – веществ, способных изменять свою окраску в зависимости от кислотности среды**.

В настоящее время широко применяются аппаратные методы определения точки эквивалентности, в которых ее фиксируют по изменению некоторых физических свойств растворов при титровании. На этом принципе основаны электротитриметрические методы анализа. Например, в кондуктометрическом методе измеряют электропроводимость раствора, а потенциометрический метод основан на измерении окислительно-восстановительного потенциала. В таких методах по мере добавления титранта к анализируемому раствору ведется непрерывная запись изменения физического свойства раствора: температуры, электрической проводимости, потенциала электрода. На полученной зависимости «объем – свойство», называемой кривой титрования, обнаруживается скачок или перегиб в точке эквивалентности.

В качестве титриметрических можно применять только те реакции, которые удовлетворяют следующим условиям:

- в ходе реакции должны происходить изменения, которые можно наблюдать визуально или с применением соответствующих приборов, фиксируя точку эквивалентности;
- реакция должна протекать достаточно быстро, так как при медленно идущих реакциях крайне трудно или даже невозможно зафиксировать точку эквивалентности;
- титриметрическая реакция должна быть необратимой, иначе точное титрование становится невозможным;
- при титровании не должны протекать побочные реакции, делающие невозможным точное вычисление результатов анализа.

Основным оборудованием в обычном титриметрическом (объемном) анализе являются бюретки, мерные пипетки, конические колбы, мерные колбы и мерные цилиндры.

***Первая операция в объемном анализе - приготовление раствора с известной концентрацией (титром) или титрованного раствора. Титрованные растворы называются растворами с приготовленным титром или стандартными.*** Существуют следующие способы приготовления титрованных растворов.

1. Титрованные растворы готовят растворением в воде точно взвешенного количества реагента (навески) с последующим разбавлением водой до определенного объема, получая раствор точно известной концентрации. Техника приготовления заключается в следующем. Мерную колбу тщательно моют и ополаскивают дистиллированной водой. На

внутренней поверхности колбы не должно быть капель жидкости, стенки колбы должны смачиваться водой ровным слоем. В горлышко колбы вставляют чистую сухую воронку. На аналитических весах (с точностью до 0,0001г) в чистом весовом стаканчике взвешивают рассчитанное количество стандартного вещества. **Стандартные вещества должны удовлетворять ряду требований:** 1) быть химически чистыми; 2) строго отвечать химической формуле; 3) быть устойчивыми как в твердом виде, так и в растворе. К ним относятся многие соли: тетраборат натрия (бура), оксалат натрия, хлорид натрия, дихромат калия, а также щавелевая кислота и ряд других.

Нет необходимости добиваться, чтобы взятая навеска точно отвечала рассчитанной; важно знать ее истинную величину, по которой легко определить концентрацию полученного раствора. Навеску вещества осторожно, не распыляя, пересыпают через воронку в мерную колбу и тщательно, многократно ополаскивают дистиллированной водой над воронкой. Ополаскивают также стенки весового стаканчика и воронку. Затем добавляют в колбу воду (чтобы колба была заполнена на 2/3 объема) и полностью растворяют вещество, перемешивая содержимое колбы плавным круговым движением. Когда все вещество перейдет в раствор, доводят объем раствора до метки. Последний миллиметр воды нужно добавлять по каплям, держа колбу так, чтобы метка и глаз были на одном уровне, ориентируясь на нижний край мениска раствора в колбе. После этого колбу плотно закрывают пробкой и тщательно перемешивают раствор, многократно переворачивая и встряхивая колбу (пробку следует придерживать указательным пальцем).

2. Однако не все вещества являются стандартными и удовлетворяют выше перечисленным требованиям. Например, растворы обычно применяемых кислот: соляной, серной, азотной нельзя приготовить из точных навесок, так как исходные растворы кислот содержат переменное количество воды. Щелочи всегда содержат неопределенное количество воды и карбоната, поэтому, как бы точно ни была взята навеска щелочи, получить раствор с известной концентрацией невозможно. Точные концентрации таких растворов устанавливают титрованием с помощью подходящего стандартного раствора. Этот процесс называют **стандартизацией раствора**, а **титрованные растворы, концентрацию которых находят в результате титрования, называют стандартизованными, растворами с установленным титром, а иногда – рабочими.**

3. Стандартные растворы можно также готовить из имеющихся в продаже стандарт-титров («фиксаналов»). Это стеклянные ампулы, содержащие точно определенное количество различных твердых или растворенных веществ. Вскрыв ампулу, вещество все без остатка переносят в мерную колбу, после чего растворяют его и доводят воду в колбе до метки. Титрованные растворы хранят в условиях, исключающих изменение концентрации за счет испарения, разложения вещества или попадания примесей из окружающей среды. Их концентрацию периодически проверяют.

**Вторая операция при титровании – подготовка исследуемого образца к выполнению объемного анализа.** Если анализируемый образец – твердое вещество, то его навеску растворяют в мерной колбе, доводят водой до метки и тщательно перемешивают раствор, многократно перевертывая закрытую пробкой мерную колбу. Пипеткой отмеряют аликвотные доли раствора для титрования. **Аликвотная доля раствора – это отмеренная пипеткой порция раствора, объем которой точно соответствует объему пипетки.** Наполнение пипетки производят, погружая ее нижний конец глубоко в раствор и всасывая раствор резиновой грушей, присоединенной к ее верхнему концу. Наполняют пипетку раствором так, чтобы уровень жидкости в ней оказался выше метки примерно на 2 см. После этого быстро зажимают верхнее отверстие пипетки слегка влажным указательным пальцем и слегка приоткрывают отверстие, чтобы стекла лишняя жидкость, а нижний край мениска коснулся метки (при этом метка должна быть на уровне глаз). Не отнимая палец, подносят пипетку к колбе для титрования, отнимают палец и дают раствору свободно вытекать в колбу. Когда вся жидкость вытечет, прикасаются кончиком пипетки к стенке сосуда и ждут 20-30 секунд, пока вытекут остатки жидкости. *Выдувание оставшейся в пипетке капли раствора недопустимо!*

Если определяемое вещество находится в растворе, то точный объем его разбавляют в мерной колбе дистиллированной водой, и далее действуют так же. Такой способ работы называется *пипетированием*.

Другой способ перевода навесок в раствор называется *методом отдельных навесок*. Берут отдельные, близкие по величине навески исходного или анализируемого вещества, и, растворив каждую из них в произвольном объеме воды, целиком титруют полученные растворы.

**Третья операция объемного анализа – наполнение бюретки титрантом и проведение титрования.** Бюретки позволяют отмерять нужные объемы жидкости, и калиброваны на выливание. Обычные

лабораторные макробюретки представляют собой градуированные цилиндрические трубки с суженным концом, который снабжен специальным краном, или соединен резиновой трубкой с оттянутой стеклянной трубочкой. В резиновую трубку вставляют маленький стеклянный шарик. Если слегка нажимать резинку в том месте, где помещен шарик, то жидкость будет вытекать из бюретки. По вместимости бюретки бывают разные (обычно от 10 до 100 мл). Их калибруют в миллилитрах и десятых долях миллилитра (т.е. каждое маленькое деление бюретки соответствует 0,1-0,2 мл). В полумикроанализе удобны бюретки вместимостью 1–5 мл, с ценой деления 0,01 мл. Нулевое деление находится в верхней части бюретки. Перед титрованием тщательно вымытую бюретку наполняют титрантом. Нужно проследить, чтобы вся бюретка целиком до самого кончика была заполнена раствором; не должно быть пузырьков воздуха, особенно в узкой ее части. Для удаления пузырьков воздуха из бюретки некоторую часть жидкости выпускают сильной струей. После этого вновь наливают раствор выше нулевой метки и устанавливают исходный нулевой уровень раствора, который отсчитывают по нижнему краю мениска на уровне глаз.

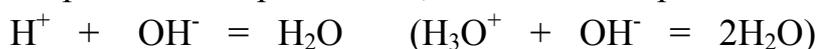
***Проведение титрования.*** Коническую колбу с раствором, приготовленным для титрования, помещают под наконечником бюретки на листе белой бумаги, для того, чтобы было отчетливо видно изменение окраски титруемого раствора. Приоткрывая кран или нажимая на шарик в резиновом наконечнике, добавляют титрант небольшими порциями в колбу для титрования. Одновременно с добавлением титранта плавным круговым движением перемещают содержимое колбы. Вблизи точки эквивалентности раствор в месте попадания капли титранта на короткое время приобретает окраску, характерную для точки эквивалентности. Это служит признаком приближающегося конца титрования. Титрант начинают добавлять по одной капле, постоянно перемешивая раствор. Перемена окраски должна произойти от добавления одной капли титранта. Как только произошло стойкое изменение окраски раствора, титрование прекращают и записывают показания бюретки. Первое титрование служит для ориентировочного установления объема, и его результат не входит в число контрольных измерений. Затем проводят титрование еще не менее трех раз. Проведение второго и последующих опытов ускоряется одноразовым добавлением титранта в таком объеме, который лишь на доли миллилитра меньше результата первого титрования. После этого добавляют титрант по каплям до точки эквивалентности. Расхождение между титрованиями должны быть не

более 0,1 мл (или 0, 01 мл, в зависимости от цены деления бюретки). Получив результаты нескольких титрований, определяют среднее арифметическое трех объемов, которое используют в дальнейших расчетах. Явно ошибочные результаты (промахи) при определении среднего не учитывают.

Источником случайных ошибок в титриметрическом анализе являются неизбежные отклонения в установке нулевого уровня, неточность отсчета объема по шкале, неопределенность избытка реагента после добавления последней капли титранта. Систематические ошибки могут возникать из-за неправильного определения концентрации стандартных растворов, изменения концентрации стандартных растворов, изменения концентрации при хранении, неточности мерной посуды, неправильного выбора индикатора, субъективных особенностей восприятия окраски индикаторов, отсчета объемов и пр. Проведение нескольких параллельных определений позволяет исключить промахи и произвести статистическую обработку результатов.

#### **4.4. Метод кислотно-основного титрования**

К методу кислотно-основного титрования относят все титриметрические определения, в основе которых лежит реакция:



По этому методу можно, пользуясь титрованным раствором какой-либо кислоты, проводить определение концентрации щелочей (*ацидиметрия*) или, пользуясь титрованным раствором щелочи, определять концентрации кислот (*алкалиметрия*). При помощи этого метода проводят ряд других определений, например определение количества некоторых солей, имеющих, подобно  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  и  $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7$ , сильнощелочную реакцию вследствие гидролиза и поэтому титрующихся кислотами; определение жесткости воды, солей аммония, азота в органических соединениях и т.д.

Основными рабочими растворами в этом методе являются раствор кислоты (обычно  $\text{HCl}$  или  $\text{H}_2\text{SO}_4$ ) и раствор щелочи (обычно  $\text{NaOH}$  или  $\text{KOH}$ ). Эти вещества не являются стандартными, поэтому концентрацию их растворов приходится устанавливать титрованием. В качестве стандартных веществ при стандартизации растворов кислот чаще всего применяют тетраборат натрия (буру)  $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$  или безводный карбонат натрия (соду)  $\text{Na}_2\text{CO}_3$ . Их растворы, как было указано, имеют сильнощелочную реакцию и могут титроваться кислотами. Для стандартизации щелочей чаще всего используют щавелевую кислоту  $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  или янтарную кислоту

$\text{H}_2\text{C}_2\text{H}_4\text{O}_4$ . Обе эти кислоты – твердые кристаллические вещества. Для получения титрованных растворов можно также использовать «фиксаналы».

При кислотно-основных реакциях изменяется рН растворов, и на этом основано определение точки эквивалентности. Признаком достижения точки эквивалентности служит приобретение растворов определенного значения рН. В качестве индикаторов в данном методе используются вещества, окраска которых изменяется в зависимости от изменения величины рН.

Индикаторы представляют собой органические кислоты и основания сложного строения, характеризующиеся разной окраской молекулярной и ионизированной формы вещества:  $\text{HInd} \rightleftharpoons \text{H}^+ + \text{Ind}^-$ .

Следует учитывать, что индикатор добавляется в очень малом количестве, и не может повлиять на рН раствора. Само состояние индикатора определяется средой, куда он внесен. Равновесие ионизации индикатора смещается по мере изменения концентрации катионов водорода в ходе титрования. При этом окраска каждого индикатора изменяется внутри определенного узкого интервала рН, который зависит от свойств данного индикатора и совершенно не зависит от природы реагирующих между собой кислоты и основания.

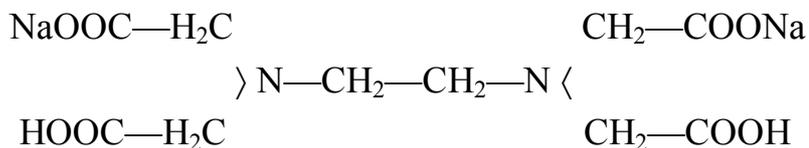
Различают одноцветные и двухцветные индикаторы. У первых окрашена только одна из форм, у вторых – обе формы. Одноцветным индикатором является фенолфталеин – бесцветный в кислой и нейтральной среде, где он находится в молекулярной форме. *В щелочной среде фенолфталеин теряет протон и переходит в анионную форму, окрашенную в малиновый цвет.* К двухцветным индикаторам относятся лакмус и метиловый оранжевый, изменяющие окраску в кислой, щелочной и нейтральной среде. *В кислой среде: окраска у лакмуса – красная, у метилоранжа – розовато-оранжевая. В щелочной среде лакмус окрашен в синий цвет, а метилоранж – в желтый.* У двухцветных индикаторов наблюдается и промежуточная окраска, возникающая при одновременном присутствии молекулярной и ионизированной формы. *В нейтральной среде цвет лакмуса – фиолетовый, а метилоранжа – желто-оранжевый.* Для каждого индикатора можно определить значение рН, называемое *показателем титрования*  $pT$ , при котором происходит наиболее отчетливое изменение окраски. На практике, титрование заканчивается вблизи этого значения рН. *Для фенолфталеина  $pT = 9,0$ ; для лакмуса  $pT = 7,0$ ; а для метилоранжа  $pT = 4,0$ .*

#### **4.5. Общие представления о других методах титриметрического анализа**

В методе окислительно-восстановительного титрования используется реакция окисления-восстановления. В качестве титрантов применяют растворы окислителей ( $I_2$ ,  $KMnO_4$ ,  $KBrO_3$ ,  $K_2Cr_2O_7$  и т.д.) и восстановителей ( $Na_2S_2O_3$ ,  $SnCl_2$ ,  $NaAsO_2$  и т.д.). Отдельным направлением окислительно-восстановительного титрования даны названия по применяемым титрованным растворам реагента, например, йодометрия, перманганатометрия, броматометрия, дихроматометрия и пр. Методы окислительно-восстановительного титрования широко применяются в биохимии и клиническом анализе. Например, перманганатометрия используется для определения кальция в сыворотке крови, сахара в крови; методом йодометрии анализируют содержание активного хлора в хлорной извести, сахара в составе крови и фермента пероксидазы, а также многие органические и неорганические лекарственные вещества (йод, арсенат калия, сульфат меди, формалин, антипирин, витамин С и другие).

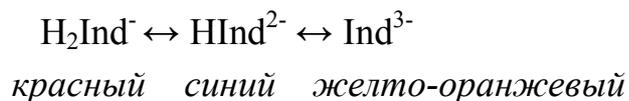
Сущность метода осаждения состоит в том, что к раствору определяемого вещества прибавляют раствор осадителя, выделяя определяемый компонент в виде практически нерастворимого соединения. Расчеты производят по количеству расходуемого титранта. Этот метод используется значительно реже всех остальных методов титриметрии, т.к. необходимая точность метода обеспечивается в случае растворимости малорастворимого соединения не более  $10^{-6}$  г в 1 литре раствора. Например, достаточно низкая растворимость хлорида серебра позволяет использовать метод аргентометрии для определения содержания хлорид-ионов и солености воды. Определение основано на образовании нерастворимой соли  $AgCl$  по реакции:  $NaCl + AgNO_3 = AgCl\downarrow + NaNO_3$ . Зная объем и концентрацию рабочего раствора нитрата серебра, идущего на титрование пробы воды, по закону эквивалентов рассчитывают содержание ионов хлора.

**Комплексонометрическое титрование** основано на реакции образования комплексных соединений ионов металлов с аминокислотами и их солями (комплексами). В аналитической практике чаще всего используют этилендиаминтетрауксусную кислоту – ЭДТУ ( $H_4Y$ , где  $Y$  – органический анион сложного состава) и ее кислую натриевую соль (ЭДТА,  $Na_2H_2Y$ ), которую называют комплексоном III (торговое название – трилон Б):



Вследствие низкой растворимости в воде сама кислота не подходит для приготовления раствора титранта, поэтому в качестве титранта используют трилон Б. Для приготовления раствора титранта применяется фиксанал ЭДТА. Можно также пользоваться коммерческим препаратом, раствор которого стандартизируют.

В качестве индикаторов в комплексометрии применяют металлоиндикаторы, которые позволяют визуально определить точку эквивалентности. Металлоиндикаторы – органические красители, образующие окрашенные комплексные соединения с ионами металлов, менее прочные, чем комплексы металла с комплексоном. Например, металлоиндикатор эриохром черный Т, анион которого  $\text{H}_2\text{Ind}^-$ , проявляет себя как кислотно-основной индикатор, изменяя цвет в зависимости от степени ионизации:



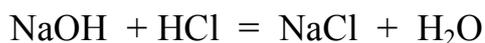
Эриохром черный Т применяют обычно в твердом виде, при этом его смешивают в отношении 1:200 с каким-нибудь индифферентным «наполнителем», например с NaCl или KCl. Смесь тщательно растирают в ступке; перед титрованием вносят в раствор 20-30 мг этой смеси. Трилометрия широко используется для определения содержания различных ионов металлов (Mg, Ca, Zn, Cd, Cu, Ni, Al, Co и других) в неорганических и органических веществах, а также ионов кальция, цинка, магния, железа в фармацевтических препаратах, общего кальция - в сыворотке крови, костях и хрящах.

#### ***4.6. Лабораторные работы по теме «Количественный анализ»***

##### ***Лабораторная работа №1***

##### ***Определение концентрации гидроксида натрия в растворе***

Для количественного определения гидроксида натрия в водном растворе применяется метод ацидиметрии (титрование щелочи кислотой), в основе которого лежит реакция:



*Цель работы:* освоение методики кислотно-основного метода титрования и расчеты нормальной концентрации оснований (или кислот) по закону эквивалентов.

*Необходимое оборудование:* установка для титрования: штатив, бюретка на 25 или 50 мл, пипетка вместимостью 10 мл с резиновой «грушей», мерная колба на 100 или 250 мл, химический стакан, конические колбы на 100 мл, воронка.

*Необходимые реактивы:* рабочий раствор соляной кислоты 0,100н., раствор гидроксида натрия, индикатор метилоранж, дистиллированная вода.

*Методика выполнения работы.*

Бюретку заполняют стандартным раствором соляной кислоты точно известной концентрации (приготовлен из стандарт-титров - «фиксаналов») с помощью воронки (*следует соблюдать осторожность и не допускать выливания кислоты из бюретки через верх!*). Исследуемый раствор NaOH выдается студенту в мерной колбе. Из мерной колбы часть раствора наливают в стакан, с помощью пипетки отбирают из стакана аликвотную долю (10 мл) исследуемого раствора и переливают в коническую колбу для титрования. Затем добавляют 20 мл дистиллированной воды и 1-2 капли метилоранжа. Для удобного наблюдения за изменением цвета титруемого раствора на основание штатива с бюреткой следует положить лист белой бумаги и начать титрование. Сначала приливают кислоту из бюретки небольшими порциями, постоянно перемешивая раствор в колбе круговыми движениями, а по мере приближения к моменту нейтрализации кислоту добавляют по каплям. Титруют раствором HCl до изменения окраски из чисто желтой до оранжевой от одной капли титранта. Отмечают по бюретке объем использованной кислоты (по нижнему краю мениска) с точностью до 0,05 мл, результаты записывают. Титрование повторяют еще три раза, и из полученных сходящихся результатов берут среднее. Вычисляют нормальную концентрацию анализируемого раствора NaOH, зная нормальную концентрацию кислоты  $C_{\text{нк}} = 0,100$  моль/л и используя закон эквивалентов:

$$C_{\text{нк}} \cdot V_{\text{к}} = C_{\text{нщ}} \cdot V_{\text{щ}}, \text{ откуда } C_{\text{нщ}} = C_{\text{нк}} \cdot V_{\text{к}} / V_{\text{щ}}$$

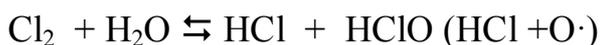
Масса гидроксида натрия может быть рассчитана по формуле, вытекающей из определения нормальной концентрации:  $m(\text{NaOH}) = C_{\text{нн}} \cdot V_{\text{нн}} \cdot \text{Э}(\text{NaOH})$ , где  $\text{Э}(\text{NaOH})$  – эквивалентная масса NaOH.

Точно также можно определять содержание в растворе таких солей, как  $\text{Na}_2\text{CO}_3$ ,  $\text{K}_2\text{CO}_3$ ,  $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7$ , растворы которых имеют вследствие гидролиза щелочную реакцию и могут быть оттитрованы растворами кислот в присутствии индикатора метилоранжа.

## ***Лабораторная работа № 2***

### ***Анализ воды на ионы хлора методом аргентометрического титрования***

Присутствие в воде хлоридов натрия, магния, кальция и др. ухудшают свойства воды в случае ее использования для технических нужд, а также для питьевых целей. Хлорид-ион может присутствовать в воде природных источников и образовываться в процессе хлорирования перед доставкой воды в водопроводную сеть по реакции:



Анализ воды на хлорид-ион осуществляется методом аргентометрии при содержании ионов  $\text{Cl}^-$  более 0,25 мг/л.

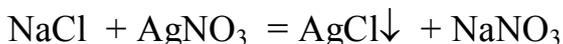
*Цель работы:* использование метода осаждения и методики титрования для определения нормальной концентрации ионов хлора в воде по закону эквивалентов.

*Необходимое оборудование:* установка для титрования: штатив, бюретка на 25 или 50 мл, пипетка вместимостью 10 мл с резиновой «грушей», мерная колба на 100 или 250 мл, химический стакан, конические колбы на 100 мл, воронка.

*Необходимые реактивы:* рабочий раствор нитрата серебра (концентрация может быть разной в зависимости от содержания в воде хлорид-ионов), раствор хромата калия в качестве индикатора, дистиллированная вода.

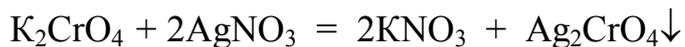
*Сущность метода и методика выполнения работы.*

Определение концентрации  $\text{Cl}^-$  основано на образовании нерастворимой соли хлорида серебра по реакции:



Зная объем и концентрацию рабочего раствора нитрата серебра, идущего на титрование пробы воды, и, пользуясь законом эквивалентов, можно рассчитать содержание ионов хлора. Индикатором в этой реакции

является  $K_2CrO_4$  - хромат калия, который реагирует с рабочим раствором по реакции:



Осадок  $Ag_2CrO_4$  имеет кирпично-красную окраску. Выпадение осадков происходит последовательно: сначала выпадает белый нерастворимый хлорид серебра ( $PP = 1,6 \cdot 10^{-12}$ ) – менее растворимый, чем хромат серебра ( $PP = \cdot 10^{-10}$ ). Когда все ионы хлора будут связаны в осадок, т.е. основная реакция пройдет до конца, начнется выпадение  $Ag_2CrO_4$ . Раствор от одной капли титранта (нитрата серебра) приобретает кирпично-красный оттенок, и титрование прекращают.

Содержание ионов хлора в [мг/л] рассчитывают по формуле:

$$[Cl^-] = C(AgNO_3) \cdot V(AgNO_3) \cdot 1000 \cdot \mathcal{E}(Cl^-) / V(\text{пробы}) \text{ [мг/л]}, \text{ где}$$

$C(AgNO_3)$  – нормальная концентрация рабочего раствора в моль/л;

$V(AgNO_3)$  – объем рабочего раствора, израсходованного на титрование пробы воды, мл;

$\mathcal{E}(Cl^-)$  – эквивалентная масса хлорид-ионов,  $\mathcal{E}(Cl^-) = 35.5$  г/моль.

## 5. ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИЙ АНАЛИЗ

К физико-химическим методам исследования относятся все электрохимические методы (кондуктометрия, потенциометрия, полярография, амперометрия и др.), калориметрические (методы определения теплоемкости и тепловых эффектов фазовых и химических превращений), оптические (фотометрическое титрование, колориметрия и нефелометрия и др.), хроматографические, основанные на избирательной адсорбции различных веществ и пр. Перечисление и рассмотрение всех методов не входит в задачу данного пособия. В отдельный раздел физико-химических исследований выделен *физико-химический анализ*, методики которого применяются практически во всех методах.

Проведение качественного и количественного анализа позволяет точно установить химический состав вещества. В течение длительного периода развития химических наук основным объектом исследования было изолированное индивидуальное вещество с постоянным составом. Вещества, которые невозможно было выделить чистом виде (фазы переменного состава – шлаки, керамические материалы, сплавы, растворы и пр.), долгое время исключались как объект исследования, ввиду невозможности с помощью

известных методов анализа точно установить их состав. В конце XIX и в начале XX века формируется новый раздел – физико-химический анализ. ***Физико-химический анализ изучает зависимость между составом и свойствами макроскопических равновесных систем, составленных из нескольких веществ (компонентов). Для физико-химического анализа характерно представление этих зависимостей графически, в виде диаграммы состав – свойство.*** Основоположниками нового направления были Д. Гиббс, Я. Ван-дер-Ваальс, Х. Розебом, Г. Тамман, Д.И. Менделеев, Д.П. Коновалов. Особая заслуга в развитии физико-химического анализа и выделении его в самостоятельную дисциплину принадлежит Н.С. Курнакову, который разработал основы геометрического анализа диаграмм состояния и создал крупнейшую в мире школу физико-химического анализа.

Основная задача этого раздела химии состоит в измерении физического свойства системы, находящейся в состоянии равновесия, при последовательном изменении ее состава. Результатом такого исследования является диаграмма состав–свойство, представляющая собой геометрическое отражение процессов, которые протекают в системе. Зависимость между составом системы и ее свойствами в принципе может быть выражена аналитическим уравнением состояния. Однако явный вид функции обычно неизвестен. Геометрический анализ диаграмм состав-свойство, сочетая в себе наглядность и универсальность, позволяет определить количество образующихся в системе фаз, их природу, области их существования и особенности взаимодействия между ними. Это дает возможность наблюдения за изменениями в системе в процессе химического взаимодействия, не выделяя образующиеся фазы для исследования.

Физико-химический анализ позволяет количественно исследовать ход изменения какого-либо физического свойства (давления пара, температуры плавления, плотности, вязкости, твердости, электрической проводимости и т.п.) системы, образованной двумя компонентами при непрерывно меняющемся ее составе. Если функцией состава служит, например, температура фазовых превращений, то получающийся геометрический образ называется диаграммой состояния или *фазовой диаграммой*, поскольку измеряемое свойство является термодинамическим. В качестве примера фазовой диаграммы представлена диаграмма состояния однокомпонентной системой - воды (рис.1). Однокомпонентной системой является любое простое вещество или химическое соединение, обладающее строго определенным составом в газообразном, жидком и твердом состояниях.

Фазовые диаграммы обычно строят на плоскости в координатах температура-давление. Фазовые поля (области существования) пара  $V$ , жидкости  $L$  и твердой фазы  $S$  дивариантны, т.е. допускают одновременное изменение двух параметров состояния – температуры и давления.

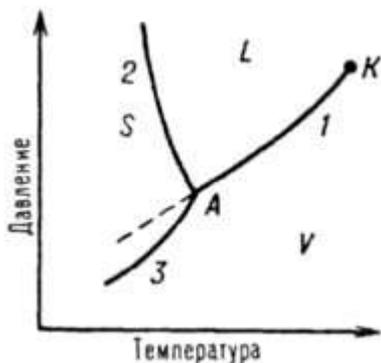


Рис. 1. Диаграмма состояния однокомпонентной системы.  $S$ ,  $L$  и  $V$  - области существования твердой, жидкой и паровой фаз; 1, 2 и 3 кривые кипения (испарения), плавления и возгонки (сублимации);  $K$  – критическая точка, в которой исчезает различие между жидкостью и насыщенным паром;  $A$  - тройная точка, соответствующая равновесному сосуществованию твердой, жидкой и газообразной фазы.

Диаграммы, отражающие зависимость физических свойств (электрических, магнитных и пр.) от состава, которые не могут быть представлены в виде функции только давления, температуры и концентраций, называются *диаграммами состав-свойство*. Результаты исследования наносят на диаграмму состав-свойство, причем состав всегда откладывают по вертикальной оси и выражают в процентах (или долях) одного из компонентов системы, а свойство, выраженное числовым значением какой-либо физической величины (плотности, вязкости, электрической проводимости, твердости и др.), измеренные при постоянной температуре - по горизонтальной оси. Такие диаграммы позволяют по виду полученных кривых обнаружить происходящие в системе превращения, а также дают указания относительно характера этих превращений, состава получающихся продуктов, свидетельствуя об образовании твердых растворов, химических соединений или других фаз переменного состава.

## 5.1. Термический анализ

Из всех видов физико-химического анализа при изучении сплавов чаще всего применяется *термический анализ*, начало которому было положено в шестидесятых годах XIX века русским металлургом Д.К. Черновым. *Термический анализ – совокупность методов определения температур, при которых происходят процессы, сопровождающиеся выделением тепла (например, кристаллизация из жидкости), либо его поглощением (например, плавление, термическая диссоциация).* С помощью термического анализа решается задача получения количественных характеристик (например, фазовый состав, теплота реакций) при нагревании или охлаждении исследуемых объектов. Термический анализ широко применяется при изучении сплавов металлов, минералов и других геологических пород. Результатом термического анализа металлических систем является построение и изучение диаграмм плавкости, которые выражают зависимость температуры плавления сплава от процентного содержания металлов, входящих в его состав. Многочисленные работы Н.С. Курнакова по выяснению природы металлических сплавов внесли ясность в понимание процессов, происходящих при затвердевании сплавов. Им были открыты химические соединения, состав которых может меняться в довольно широких пределах. Эти соединения переменного состава Курнаков назвал *бертоллидами*, по имени французского ученого Бертолле (1748-1822), допуская их существование, предложив для обычных соединений постоянного состава со стехиометрическим соотношением компонентов название *дальтонида*. Стехиометрическое соотношение компонентов, образующих соединение, соблюдается только в парообразном состоянии, в молекулярных кристаллах и жидкостях. При образовании твердых фаз с координационной решеткой (кристаллических веществах) эти соотношения не соблюдаются, к ним неприменим закон постоянства состава и, следовательно, их следует отнести к бертоллидам.

Диаграммы плавкости обычно строят, исходя из кривых охлаждения сплавов, используя метод термического анализа. Для получения этих кривых берут два чистых металла и готовят из них ряд смесей (сплавов) различного состава (двухкомпонентные системы). Каждую из приготовленных смесей расплавляют и медленно охлаждают, отмечая через точно определенные промежутки времени температуру остывающего сплава. По данным наблюдений строят кривые охлаждения, откладывая по оси абсцисс - время, а

по оси ординат – температуру (рис. 2, кривые *a*). При отсутствии превращений кривая нагревания (охлаждения) идёт плавно; превращения отражаются появлением на кривой изломов или горизонтальных участков ("остановок"). В точке излома (кривая 1 – кривая охлаждения чистого металла) начинается образование твердой фазы, сопровождающееся выделением тепла, вследствие чего температура остается некоторое время постоянной (кривая идет параллельно оси абсцисс). Когда вся масса расплавленного металла затвердеет, опять начинается равномерное понижение температуры.

Расплав чистого компонента (металла) можно рассматривать как растворитель. Согласно закону Рауля, добавление второго компонента (растворенного вещества) вызывает понижение температуры кристаллизации системы (раствора). При охлаждении расплава, пока в охлаждаемой системе не происходит фазовых превращений, температура расплава падает с определенной скоростью. Появление кристаллов сопровождается выделением теплоты кристаллизации и замедляет или приостанавливает падение температуры, вызывая излом или площадку на кривой охлаждения (рис.2а - кривые 2,3,5,6). При этом состав остающегося в жидком состоянии сплава изменяется, и температура его затвердевания непрерывно понижается во время кристаллизации. Выпадение кристаллов и равномерное понижение температуры происходят до тех пор, пока состав сплава не достигнет *эвтектического состава. Эвтектика или эвтектическая смесь - это сплав, имеющий самую низкую температуру плавления.* Температура, отвечающая точке (Е) на рисунке 2б представляет собой самую низкую температуру плавления, которую может иметь сплав данных двух металлов. Когда сплав достигнет эвтектического состава, падение температуры приостанавливается, так как эвтектика выделяется при постоянной температуре. После выделения эвтектики температура снова начинает падать (кривые 2-6). Кривые 1 и 7 характеризуют затвердевание чистых металлов. Все остальные кривые отражают процесс охлаждения сплавов, в которых уменьшается содержание металла А. Кривая (4) отвечает процессу затвердевания сплава эвтектического состава (примерно 60% металла Б и 40% металла А).

Из анализа кривых охлаждения (рис. 2а) следует, что смесь двух металлов при охлаждении претерпевает два фазовых превращения. Изломы на кривых характеризуют начало выделения из расплава кристаллов вещества А (кривая 2, 3) или вещества В (кривая 5,6), а площадки в нижней части

кривых – выделение эвтектической смеси, насыщенной в отношении обоих компонентов. Таким образом, кристаллизация жидкой смеси двух металлов (кривые 2-6), в отличие от кристаллизации чистых металлов (кривые 1,7), сопровождается изменением состава жидкой фазы и лежит в некотором температурном интервале. Смесь эвтектического состава (кривая 4) кристаллизуется подобно чистым компонентам при постоянной температуре, поэтому дает монотонную кривую охлаждения с горизонтальным участком при эвтектической, наименьшей для данной системы температуре. После окончания кристаллизации идет охлаждение отвердевшей системы до температуры окружающей среды.

Определив с помощью кривых охлаждения температуры кристаллизации для смесей различных составов, строят диаграмму состояния (плавкости), схематичное построение которой показано на рисунке 2б.

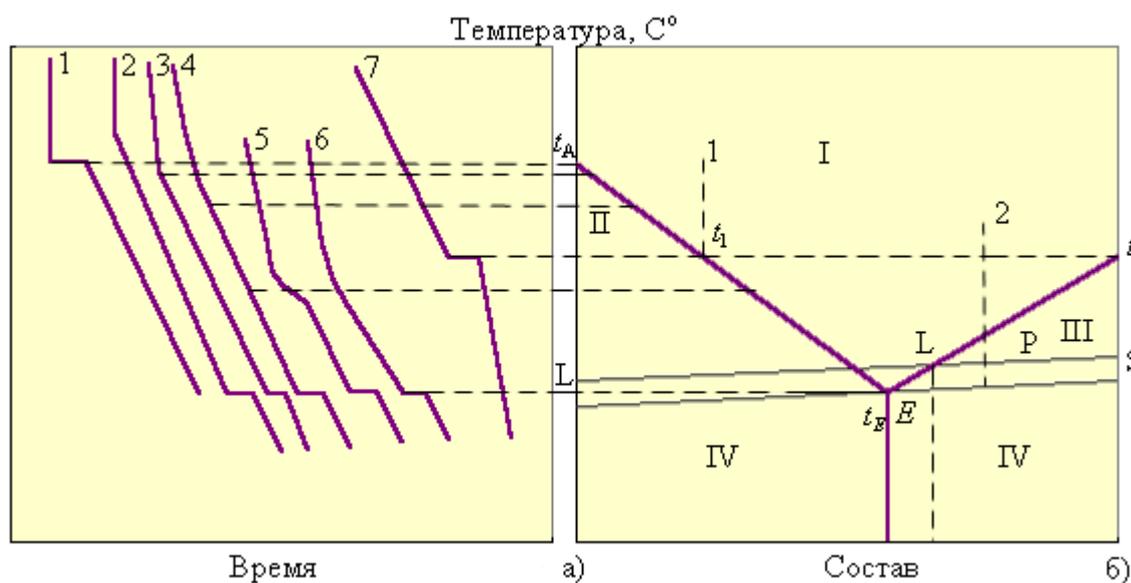


Рис. 2. Построение диаграммы плавкости для двух металлов А и В, полностью растворяющихся в жидком и нерастворимых в твердом состояниях и образующие сплавы эвтектического состава: а) кривые охлаждения; б) диаграмма плавкости.

I – гомофазная область (расплав двух металлов А и В)

II, III – гетерофазные области (расплав + твердая фаза)

IV – гетерофазная область ( $A_{тв} + B_{тв}$ )

E – эвтектика (состав с наименьшей  $t_{пл}$ )

$t_{AE}$  – линия ликвидуса (liquid – жидкий) – геометрическое место точек, отвечающих температурам начала кристаллизации компонента А

$t_{BE}$  – линия ликвидуса – геометрическое место точек, отвечающих температурам начала кристаллизации компонента В

$t_{AE}Et_B$  – линия солидуса (solid – твердый), ниже которой существуют твердые фазы.

Диаграммы плавкости можно получить с помощью более точного *дифференциально-термического метода анализа*, по которому нагревание (охлаждение) исследуемого объекта ведут вместе и в одних и тех же условиях с веществом-эталоном, которое в условиях опыта не имеет превращений. В этом случае на одном и том же графике записывают и кривую "время - температура", и кривую "время - разность температур" объекта и эталона. Эта разность появляется при любом превращении исследуемого объекта, протекающем с поглощением (выделением) тепла. О характере превращений судят не по виду простой кривой нагревания (охлаждения), а по дифференциальной кривой, имеющей резко выраженные максимумы и минимумы в точках фазовых переходов, поэтому более точно определяется температура превращений. Для записи кривых нагревания и охлаждения используют самопишущие приборы (например, пирометр Н.С. Курнакова), электронные потенциометры, оптические пирометры. Рассмотрим основные типы диаграмм плавкости.

### ***5.2. Диаграмма плавкости двух металлов с неограниченной растворимостью в жидком и полной нерастворимостью в твердом состоянии***

Пример построения такого вида диаграммы по кривым охлаждения рассмотрен на рисунке 2 и соответствует случаю, когда два компонента образуют одну жидкую фазу (расплав), при охлаждении которой выделяются (кристаллизуются) индивидуальные вещества и образуется сплав эвтектического состава, при этом сплавляемые металлы не образуют ни химических соединений, ни твердого раствора. Примером подобных сплавов могут служить сплавы: висмут-кадмий (эвтектика содержит 60% висмута и 40% кадмия), свинца с сурьмой (эвтектика содержит 13% сурьмы и 87% свинца), меди с серебром (эвтектика содержит 28% меди и 72% серебра) и др.

На рисунке 3 изображена диаграмма плавкости системы двух металлов **A** и **B**. По горизонтальной оси указан состав сплава (стрелка указывает на увеличение содержания металла **B**); по вертикальной – температуры плавления. Точка  $T_A$  соответствует температуре плавления чистого металла **A**. По мере прибавления к нему металла **B**, температура плавления понижается, вплоть до некоторой точки **E**, соответствующей самой низкой температуре плавления сплава состава эвтектической смеси. В этой точке оба металла начинают кристаллизоваться одновременно, образуя эвтектику. При исследовании эвтектики под микроскопом она оказывается состоящей из мельчайших кристалликов двух металлов, тесно перемешанных друг с другом. Затем по мере увеличения содержания в сплаве металла **B** температура плавления снова начинает расти по кривой  $ET_B$ , пока не достигнет точки  $T_B$ , показывающей температуру плавления чистого металла **B**.

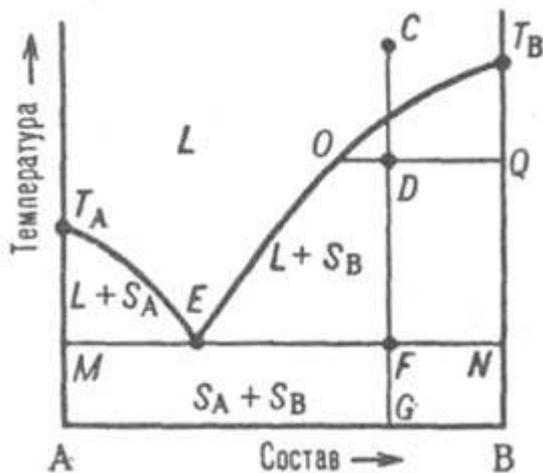


Рис. 3. Диаграмма плавкости двойной системы, компоненты которой **A** и **B** не образуют твердых растворов и химических соединений.  $L$  - область существования жидкости (расплава);  $(L + S_A)$  и  $(L + S_B)$  - области сосуществования жидкой фазы и твердых металлов **A** и **B** соответственно;  $(S_A + S_B)$  - область существования механической смеси твердых **A**, **B** и эвтектики;  $T_AET_B$  - линия ликвидуса;  $MEN$  - линия солидуса; **E** - эвтектическая точка; **C**, **D**, **F**, **G**, **O** и **Q** примеры фигуративных точек.

Если исходить из металла **B**, постепенно прибавляя к смеси все больше металл **A**, то сначала температура плавления будет понижаться до точки **E**, а затем возрастать до точки  $T_A$ . В соответствии с вышесказанным на диаграмме можно выделить пять областей:  $L$  - жидкий сплав металлов **A** и **B** (гомофазная жидкая область);  $(L + S_A)$  - смесь жидкого сплава и кристаллов

$A$ ; ( $L + S_B$ ) – смесь жидкого сплава и кристаллов (гетерофазные области - расплав + твердая фаза); ( $S_A + E$ ) – смесь эвтектики и кристаллов  $A$ ; ( $E + S_B$ ) – смесь эвтектики и кристаллов  $B$  - гетерофазные области (смесь двух твердых фаз).

Точка на диаграмме состояния, отвечающая составу образца при определенной температуре, называется *фигуративной*. Например, если фигуративная точка  $C$ , находится в гомогенной области  $L$ , никакие фазовые превращения не происходят. Если охлаждать жидкий сплав состава, который соответствует точке  $G$  на оси абсцисс, от фигуративной точки  $C$  (область расплава  $L$ ), то из него сначала будут выделяться кристаллы металла  $B$  (от кривой  $EOT_B$  до точки  $D$  и ниже). По мере их выделения температура будет снижаться, и когда упадет до температуры, которая соответствует точке  $N$ , вся оставшаяся еще жидкой часть сплава в точке  $F$  начнет при постоянной температуре затвердевать, образуя эвтектическую смесь с мельчайшими кристалликами металла  $B$ .

### 5.3. Диаграмма плавкости двух металлов, образующих химическое соединение

На рисунке 4 изображена диаграмма плавкости системы двух металлов  $A$  и  $B$  образующих химическое соединение стехиометрического состава  $A_mB_n$ . На диаграмме мы видим две эвтектические точки  $E_1$  и  $E_2$ . Максимум на кривой  $E_1DE_2$  (точка  $D$ ) соответствует температуре плавления химического соединения  $A_mB_n$ , а точка  $A_mB_n$  на оси абсцисс указывает его состав. По линии  $T_AE_1$  из сплава при охлаждении выделяется металл  $A$ , по линии  $E_2T_B$  металл  $B$ , а по линии  $E_1DE_2$  – соединение  $A_mB_n$ .

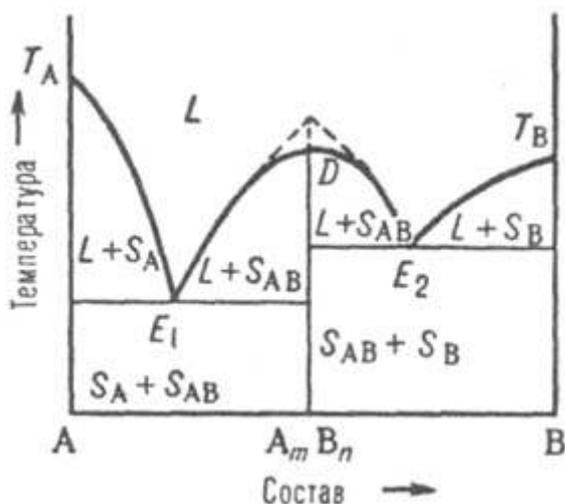


Рис. 4. Диаграмма плавкости двойной системы, компоненты которой  $A$  и  $B$  образуют химическое соединение  $A_mB_n$ .  $D$  - сингулярный максимум;  $E_1$  и  $E_2$  - эвтектические точки; остальные обозначения те же, что и на рис. 3.

Таким образом эта диаграмма состоит из двух диаграмм, подобных той,

которая изображена на рисунке 3 - левая половина кривой от точки  $T_A$  ( $T_A E_1 D$ ) представляет собой кривую плавкости сплавов металла **A** и соединения  $A_m B_n$ , а правая – от точки  $D$  ( $D E_2 T_B$ ) – кривую плавкости сплавов металла **B** и соединения  $A_m B_n$ . В результате диаграмма плавкости имеет максимум в области состава, отвечающий составу химического соединения. Если два металла образуют при сплавлении несколько химических соединений, то на кривой плавкости получается такое же количество максимумов, определяющих состав этих соединений. В тех случаях, когда образующееся соединение при температуре его плавления совсем не диссоциирует на свои составные части (по схеме  $AB \rightleftharpoons A + B$ ), максимум этот получается резким. При наличии такой диссоциации он сглаживается, и тем в большей степени, чем сильнее диссоциировано рассматриваемое соединение.

Следовательно, при непрерывном изменении состава металлической системы её компоненты могут образовать химическое соединение. Если оно не диссоциировано и имеет постоянный состав (дальтонид), на диаграммах состав – свойство наблюдается максимум -*сингулярная точка*. Изучение данной диаграммы свидетельствует о том, что при образовании сплава двух металлов **A** и **B** имеет место образование химического соединения стехиометрического состава  $A_m B_n$ . Образованию химического соединения переменного состава (бертоллида) обычно соответствует более пологий максимум на диаграммах состояния, в котором линии ликвидуса и солидуса касаются. В таком случае на диаграмме состав – свойство сингулярная точка отсутствует.

#### ***5.4. Диаграмма плавкости двух металлов, образующих непрерывный ряд твердых растворов***

Весьма часто твердая фаза, выделяющаяся при охлаждении расплавов, состоит из кристаллов, образуемых обоими компонентами. Такая однородная система имеет переменный состав и называется твердым раствором. Твердые растворы – системы однофазные, подобно обычным жидким растворам, но в отличие от последних имеют кристаллическую структуру. Неограниченной взаимной растворимостью в твердом состоянии обладают вещества, имеющие близкие значения атомных или ионных радиусов, энергии химической связи, сходное строение электронных оболочек и одинаковый тип кристаллической решетки (изоморфные вещества). Примерами таких систем могут служить Au–Ag, Cu–Au, Se–Ge, NaCl–NaBr и другие.

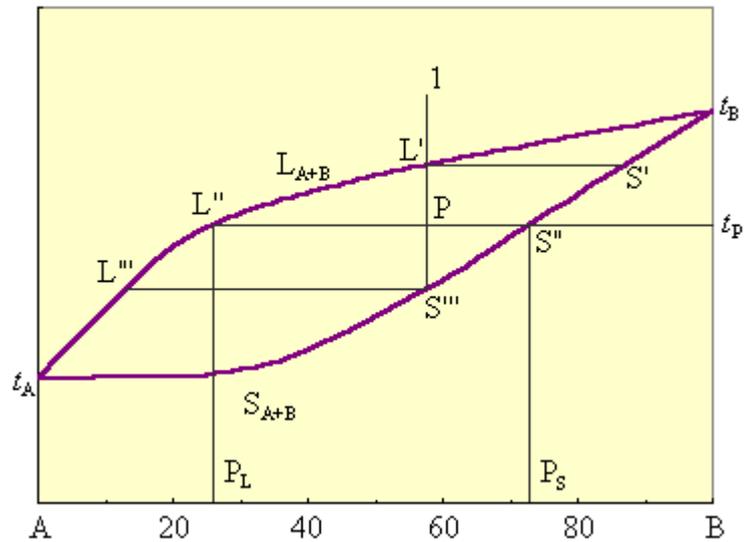


Рис. 5. Диаграмма плавкости для двух металлов, неограниченно растворимых в твердом и жидком состояниях.

Рассмотрим диаграмму плавкости системы, компоненты которой неограниченно растворимы друг в друге как в жидком, так и в твердом состоянии (рис. 5). Поскольку при охлаждении образуется лишь одна твердая фаза переменного состава, диаграмма состоит из двух непрерывных сопряженных линий: верхней  $t_A L t_B$  (кривой ликвидуса) и нижней  $t_A S t_B$  (кривой солидуса), отвечающих температурам начала и конца кристаллизации твердого раствора. Выше линии ликвидуса находится однофазная область – расплав компонентов **A** и **B**. В этой области при любых температурах и концентрациях система будет находиться в жидком состоянии. Ниже кривой солидуса система существует только в виде одной твердой фазы, представляющей собой непрерывный ряд твердых растворов. Точки  $t_A$  и  $t_B$  – температуры плавления металлов **A** и **B**. Между кривыми ликвидуса и солидуса находится двухфазная область, в которой сосуществуют жидкие и твердые растворы. Кристаллизация всех промежуточных расплавов (например, между фигуративными точками  $L'$  и  $L''$ ) будет происходить не при постоянной температуре, а в некотором температурном интервале ниже кривой  $L_{A+B}$ . При этом на кривых охлаждения, представленных на рисунке 2а, для подобных систем наблюдаются не один, а два излома.

Рассмотрим ход кристаллизации расплава данной системы (рис.5). При охлаждении состава, отвечающего фигуративной точке 1, до температуры,

соответствующей точке  $L'$ , из него начинают выпадать кристаллы твердого раствора  $S'$ . Чтобы найти состав этой твердой фазы при данной температуре, проводится изотермическая линия  $L'S'$ , соединяющая сосуществующие в данной гетерогенной области жидкую и твердую фазы. Абсциссы точек пересечения этой линии с линиями ликвидуса и солидуса дают состав жидкой фазы (примерно 60% металла **B**) и твердой (примерно 90% металла **B**), равновесно сосуществующих при данной температуре. Последующее охлаждение системы от  $L'$  до температуры  $t_p$  (точка P) приводит к выпадению кристаллов  $S''$  состава  $P_s$ , расплав которых имеет состав  $P_L$ , отвечающий точке  $L''$ , т.е. при температуре  $t_p$  весь расплав превратится в твердый раствор исходного состава  $P_L$ . Таким образом, по мере охлаждения системы состав кристаллов изменяется по кривой солидуса  $S' - S'' - S'''$ , а состав расплава – по кривой ликвидуса  $L' - L'' - L'''$ .

Подобного рода превращения происходят только в условиях равновесного осуществления процесса, что возможно лишь при очень медленном охлаждении системы. При быстром же охлаждении твердая фаза будет состоять из кристаллов, состав которых непрерывно меняется от центра к внешней поверхности. Медленный процесс охлаждения можно также использовать для разделения компонентов **A** и **B**, если постоянно отделять выкристаллизовавшиеся первые порции, обогащенные тугоплавким компонентом **B**, неоднократно повторяя этот процесс.

## СОДЕРЖАНИЕ

|   |    |
|---|----|
| ВВЕДЕНИЕ.....   | 3  |
| 1.МЕТОДЫ АНАЛИТИЧЕСКОЙ ХИМИИ.....   | 3  |
| 2.КЛАССИФИКАЦИЯ ХИМИЧЕСКИХ И ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИХ<br>МЕТОДОВ.....  | 5  |
| 3. КАЧЕСТВЕННЫЙ АНАЛИЗ.....   | 6  |
| 3.1. Методика проведения качественного анализа.....   | 8  |
| 3.2. Лабораторные работы по теме «Качественный анализ»<br>Лабораторная работа №1«Химический анализ природной воды».....                           | 11 |
| Лабораторная работа №2 «Анализ металлов и сплавов».....   | 14 |
| 4. КОЛИЧЕСТВЕННЫЙ АНАЛИЗ.....   | 18 |
| 4.1. Титриметрические методы анализа.....   | 29 |
| 4.2. Расчеты в титриметрическом методе анализа.....   | 20 |
| 4.3 Методика выполнения титриметрического анализа.....  | 21 |
| 4.4. Метод кислотно-основного титрования.....   | 26 |
| 4.5. Общие представления о других методах титриметрического анализа...28  |    |
| 4.6. Лабораторные работы по теме «Количественный анализ»<br>Лабораторная работа №1«Определение концентрации гидроксида натрия в<br>растворе»..... | 30 |
| Лабораторная работа № 2 «Анализ воды на ионы хлора методом<br>аргентометрического титрования».....  | 31 |
| 5.ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИЙ АНАЛИЗ.....   | 32 |
| 5.1.Термический анализ.....   | 35 |
| 5.2. Диаграмма плавкости двух металлов с неограниченной растворимостью<br>в жидком и полной нерастворимостью в твердом состоянии.....             | 38 |
| 5.3. Диаграмма плавкости двух металлов, образующих химическое<br>соединение.....  | 40 |
| 5.4. Диаграмма плавкости двух металлов, образующих непрерывный ряд<br>твердых растворов.....  | 41 |

## Рекомендуемая литература

### *Основная*

1. Глинка Л.Н. "Общая химия". М.: Интер-Пресс, 2006, (396 экз. в ФБ).
2. Угай Я. А. Общая и неорганическая химия. М.: Высшая школа, 2004. (154 экз. в ФБ).
3. Блинов Л.Н., Гутенев М.С., Иванова Н.И. и др. Неорганическая химия. Сборник задач и упражнений. СПб, Изд. Политехн. ун-та, 2009, (94 экз. в ФБ).
4. Авраменко А.Г., Блинов Л.Н., Гутенев М.С. и др. Неорганическая химия. Сборник задач и упражнений. Часть II. СПб, Изд. Политехн. ун-та, 2009, (100 экз. в ФБ).
5. Авраменко А.Г., Блинов Л.Н., Гутенев М.С. и др. Неорганическая химия. Сборник задач и упражнений. Часть III. СПб, Изд. Политехн. ун-та, 2009, (100 экз. в ФБ).

### *Дополнительная*

1. Демидов А.И., Фирсова Е.Г., Юркинский В.П. Химия. Количественный анализ. Лабораторный практикум. СПбПУ, 2007, 36с.
2. Пилипенко А.Т., Пятницкий И.В. Аналитическая химия. 1 и 2 том. М., 1990, 846с.

