

Зачетная задача по аналитической химии

*Студента 20X группы  
Химического факультета  
XXXXX X.X.*

*Преподаватель XXXXXX X.X.*

Москва  
2001 г.

## Содержание:

<b>I. Цель задачи</b> .....	3
<b>II. Качественный анализ</b> .....	3
<b>III. Литературный обзор</b>	
Гравиметрические методы (кальций)	
▪ Осаждение органическими реагентами.....	5
▪ Осаждение неорганическими реагентами.....	9
Титриметрические методы (кальций и магний).....	10
<b>IV. Экспериментальная часть</b>	
▪ Схема количественного анализа.....	15
▪ Расчет навесок и результаты взвешивания.....	16
▪ Гравиметрическое определение (кальций).....	17
▪ Титриметрическое определение (кальций и магний).....	18
▪ Результаты содержания компонентов.....	19
Вывод.....	20
<b>Список литературы</b> .....	21

## I. Цель задачи:

Качественное и количественное определение состава данного объекта и основных компонентов, используя гравиметрический и титриметрический методы.

## II. Качественный анализ:

Объект представляет собой гетерогенный крупнодисперсный порошок светло-бежевого цвета с серыми вкраплениями.

При обработке разбавленной соляной кислотой (2М) только при нагревании наблюдается интенсивное выделение пузырьков газа (без запаха) и растворение образца в течение ~15 минут. После чего остается нерастворимый мелкозернистый осадок, нерастворимый в царской водке.

Вывод: анализируемый объект, скорее всего, относится к классу минералов – природных карбонатов: кальцит ( $\text{CaCO}_3$ ), магнезит ( $\text{MgCO}_3$ ) или доломит ( $\text{CaCO}_3 \cdot \text{MgCO}_3$ ); все перечисленное может находиться в нестехиометрической смеси с  $\text{CaO}$  и  $\text{MgO}$ . Оставшийся осадок – примесь  $\text{SiO}_2$  + фосфор Р.

Анализируемый объект	Реагенты и условия проведения реакций	Наблюдения	Предполагаемый состав раствора	Предполагаемый состав осадка	Выводы
Катионы					
Кусочки минерала	2М HCl	Образ полностью растворяется с выделением пузырьков газа	Начальн. раствор	Образование осадка не наблюдается	Отсутствуют: $\text{Pb}^{2+}$ , металлы, в ряду напряженности стоящие после $\text{H}^+$
Начальн. раствор	6М HCl + 1М $\text{H}_2\text{SO}_4$	Изменений не наблюдается	Раствор 1: $\text{Fe}(\text{II}, \text{III})$ , $\text{Mg}^{2+}$ , $\text{Hg}^{2+}$ , $\text{Sn}^{2+}$ , $\text{Cu}^{2+}$ , $\text{Ca}^{2+}$	Осадок 1: отсутствует	В объекте отсутствуют: $\text{Sr}^{2+}$ , $\text{Ba}^{2+}$
Раствор 1	3% $\text{H}_2\text{O}_2$ + 2М NaOH (изб.)	Выпадает осадок белого цвета	Раствор 2: $\text{Sn}(\text{OH})_6^{2-}$	Осадок 2: $\text{Fe}_2\text{O}_3 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ , $\text{Mg}(\text{OH})_2$ , $\text{HgO}$ ,	

				$\text{Cu}(\text{OH})_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ , $\text{Ca}(\text{OH})_2$	
Осадок 2	$2\text{M HNO}_3 + 25\% \text{NH}_3 + 1\text{M NH}_4\text{Cl}$	Осадок полностью растворяется	Раствор 3: $\text{Hg}(\text{NH}_3)_4^{2+}$ , $\text{Cu}(\text{NH}_3)_4^{2+}$ , $\text{Ca}^{2+}$ , $\text{Mg}^{2+}$		Отсутствует $\text{Fe}(\text{II,III})$
Раствор 3	$\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ (t°C)		Раствор 4: $\text{Ca}^{2+}$ , $\text{Mg}^{2+}$	Осадок 4:	Отсутствуют: $\text{Hg}^{2+}$ , $\text{Cu}^{2+}$
Раствор 4	$10\% \text{NH}_3 + \text{NH}_4\text{Cl} + (\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$	Выпадает белый осадок	Раствор 5: $\text{Mg}^{2+}$	Осадок 5: $\text{CaCO}_3$	
Раствор 5	Хинализарин	Выпадает осадок синего цвета			В минерале присутствует $\text{Mg}^{2+}$
Осадок 5	$2\text{M HCl}$ , $(\text{NH}_4)_2\text{C}_2\text{O}_4 + 10\% \text{NH}_3$	Осадок растворяется в $\text{HCl}$ и снова образуется		Осадок 6: $\text{CaC}_2\text{O}_4 \cdot n\text{H}_2\text{O}$	
Осадок 6	$2\text{M CH}_3\text{COOH}$	Не растворяется, что характерно для оксалата кальция			В минерале присутствует $\text{Ca}^{2+}$
Анионы					
Кусочки минерала	$2\text{M HCl}$	Полное растворение, сопровождающееся выделением пузырьков	Раствор 1: $\text{SO}_4^{2-}$ , $\text{PO}_4^{3-}$ , $\text{Cl}^-$		Газ – $\text{CO}_2$ , т.е. в минерале присутствует $\text{CO}_3^{2-}$
Раствор 1	$\text{Ba}(\text{NO}_3)_2$	Изменений не происходит	Раствор 2: $\text{Cl}^-$		Отсутствуют $\text{PO}_4^{3-}$ , $\text{SO}_4^{2-}$
Раствор 2	$\text{AgNO}_3$	Изменений не происходит			Отсутствует $\text{Cl}^-$

### III. Обзор литературы.

#### Гравиметрические методы (кальций $\text{Ca}^{2+}$ ):

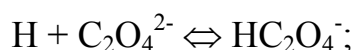
При гравиметрическом определении Ca чаще всего применяют органические осадители (оксалаты).

#### *Осаждение с органическими реагентами.*

**Осаждение в виде оксалата.** Этот метод – наиболее распространенный, т.к. позволяет получать сравнительно высокоточные результаты в простых условиях. Метод основан на выделении осадка  $\text{CaC}_2\text{O}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$  ( $\text{ПР} = 2,6 \cdot 10^{-9}$ ). Известны три гидрата:  $\text{CaC}_2\text{O}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{CaC}_2\text{O}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{CaC}_2\text{O}_4 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ . При обычных условиях стабильная форма – моногидрат (получается при выпадении из горячего раствора или при старении осадка, состоящего из смеси гидратов).

В качестве осадителя используют щавелевую кислоту  $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4$  или ее соли. Удобнее пользоваться оксалатом аммония  $(\text{NH}_4)_2\text{C}_2\text{O}_4$  вместо оксалатов натрия или калия, т.к. при последующем прокаливании оксалат аммония, присутствующий в осадке вследствие окклюзии, полностью разлагается. Для осаждения используют насыщенный раствор  $(\text{NH}_4)_2\text{C}_2\text{O}_4$ .

Оксалат кальция осаждается из кислых и щелочных растворов. Осаждение в таких условиях неэффективно, т.к. получается мелкозернистый осадок, который трудно фильтровать и промывать. Из-за большой поверхности адсорбируются примеси, особенно в присутствии магния. В кислой среде происходит частичное растворение осадка вследствие процессов:



в щелочной – соосаждение  $\text{Ca}(\text{OH})_2$  и образование  $\text{CaCO}_3$  за счет поглощения аммиаком  $\text{CO}_2$  из воздуха.

Чистые, крупнокристаллические осадки образуются при осаждении  $\text{CaC}_2\text{O}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$  из кислого раствора с последующей нейтрализацией аммиаком. В качестве донора протонов используют соляную  $\text{HCl}$  или уксусную кислоту  $\text{CH}_3\text{COOH}$ .

*Методика:* К анализируемому раствору, содержащему кальций, добавляют в присутствие соответствующего индикатора  $\text{HCl}$  до кислой реакции, раствор нагревают и прибавляют избыток насыщенного раствора оксалата аммония  $(\text{NH}_4)_2\text{C}_2\text{O}_4$ . горячий раствор медленно (по каплям) нейтрализуют аммиаком при интенсивном перемешивании до перехода окраски индикатора. Благодаря медленной нейтрализации в растворе почти до конца осаждения сохраняется кислая среда, что способствует получению крупнокристаллических осадков с минимальным количеством примесей.

При осаждении оксалата кальция из холодных растворов образуются кристаллические трудно фильтрующиеся осадки. Кипячение способствует переходу в осадок вместе с кальцием и магния. Наиболее оптимально вести осаждение при  $60-80^\circ\text{C}$  путем прибавления горячего раствора  $(\text{NH}_4)_2\text{C}_2\text{O}_4$  к подогретому кислому раствору, содержащему кальций.

Оксалат кальция количественно осаждается при  $4 < \text{pH} < 6$ . Поэтому индикатором осаждения может служить метиловый красный (или метил-рот –  $\text{pH}$  перехода  $4,4 - 6,2$ ). Опыты показали, что при осаждении оксалата кальция в присутствии 1 капли спиртового раствора индикатора получаются результаты, завышенные на 2% и более.

Наиболее чистые осадки получают при выдерживании оксалата кальция в маточном растворе, что связано ослабленной кинетикой выпадения оксалата; кроме того, продолжительное стояние в теплом месте способствует укрупнению кристаллов. Однако не следует выдерживать осадок слишком долго, т.к. возможно соосаждение  $\text{MgC}_2\text{O}_4$ .

Вместо длительного выдерживания осадка в маточном растворе была применена 5-минутная обработка осадка ультразвуком. Метод приводит к сокращению проведения анализа и получению очень точных результатов.

Для получения более чистого осадка и достижения полноты осаждения в некоторых случаях рекомендуют двукратное переосаждение, для чего промытый раствором  $(\text{NH}_4)_2\text{C}_2\text{O}_4$  осадок растворяют в горячей  $\text{HCl}$  и повторяют осаждение в присутствии индикатора.

Оксалат кальция заметно растворим в воде: в 100 мл воды при  $95^\circ\text{C}$  растворяется 1,45 мг; при  $50^\circ\text{C}$  – 9,55 мг и при  $25^\circ\text{C}$  – 0,68 мг. Поэтому воду используют при промывании при температуре ниже  $25^\circ\text{C}$ . Наименьшие погрешности дает промывание оксалатом аммония (ошибка  $\pm 0,07\%$ ).

Для предотвращения выпадения оксалата магния при осаждении оксалата кальция рекомендуются следующие предосторожности:

- разбавление раствора;
- прибавление большого избытка оксалата аммония, в котором оксалат магния растворим вследствие образования комплексов  $\text{Mg}(\text{C}_2\text{O}_4)_2^{2-}$ ;
- двукратное переосаждение;
- вести осаждение из кислых растворов в присутствии мочевины (рекомендуется в присутствии магния).

Если концентрация  $\text{Mg}$  намного превышает концентрацию  $\text{Ca}$ , то оба катиона осаждают в виде сульфатов с последующим промыванием спиртом, в котором растворим только сульфат магния  $\text{MgSO}_4$ .

Точные результаты получаются в присутствии анилина, пиридина, хинолина, глицерина, имидоуксусной кислоты. При этом  $\text{Ca}$  полностью отделяется от  $\text{Mg}$ .

Был предложен ряд весовых форм при гравиметрическом определении кальция:  $\text{CaC}_2\text{O}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{CaC}_2\text{O}_4$ ,  $\text{CaCO}_3$ ,  $\text{CaSO}_4$ ,  $\text{CaO}$ .

Моногидрат устойчив при  $100-115^\circ\text{C}$ . В этом случае рекомендуется промывать осадок спиртово-эфирной смесью, а затем высушивать в токе сухого нагретого воздуха, но этот метод неточен, т.к. даже при  $140^\circ\text{C}$  вода, находящаяся в

веществе помимо кристаллизационной, удаляется не полностью. При этой температуре не происходит полного разложения оксалата аммония, поэтому результаты получаются завышенными. Безводный оксалат кальция является также неудачной весовой формой, т.к. он очень гигроскопичен.

Наиболее удобные формы – карбонат, сульфат и окись.

Процесс



индуцируется при 350°C. При 500°C происходит полное разложение оксалата. Но уже при 560°C начинает разлагаться карбонат. Поэтому рекомендуемая температура прокаливания карбоната – 475–525°C. Более точные результаты дает прокаливание в токе углекислого газа. В этом случае температуру можно поднимать до 850°C.

Прокаливание при 1000–1200°C дает оксид CaO. Чтобы предотвратить реакцию с CO<sub>2</sub> процесс ведут в платиновом тигле с неплотно прикрытой крышкой. Для получения более точных результатов прокаливают в токе кислорода. При взвешивании следует затратить минимальное время ввиду гигроскопичности окиси.

**Осаждение в виде пикролоната.** Пикролоновая кислота количественно осаждает кальций при  $3 < \text{pH} < 7$  с образованием труднорастворимой соли  $\text{Ca}(\text{C}_{10}\text{H}_7\text{N}_4\text{O}_5)_2 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$ .  $\text{PP} = 5,2 \cdot 10^{-10}$ . В зависимости от температуры осаждения количество кристаллизационной воды разное: при  $t < 4^\circ\text{C}$  – октагидрат, при  $t > 150^\circ\text{C}$ . Способ определения неприменим при совместном нахождении Mg сравнимой концентрации.

**Осаждение лоретином** дает оранжево-красный осадок состава  $3\text{Ca}[(\text{C}_6\text{H}_4\text{N})\text{O}(\text{SO}_3\text{H})]_2 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$ . При помощи этой реакции можно гравиметрически определять кальций с  $C_{\text{Ca}} < 5$  (мг/л). Осаждение осуществляется при



$4 < \text{pH} < 7$ . Перед взвешиванием осадок промывают спиртом и высушивают при  $t = 80^\circ\text{C}$ .

### *Осаждение неорганическими реагентами*

**Осаждение в виде сульфата.** Осадитель – серная кислота. При комнатной температуре образуется смесь дигидрата, полугидрата и безводной соли. При  $t > 170^\circ\text{C}$  устойчив безводный сульфат. Разложение на  $\text{SO}_3$  и  $\text{CaO}$  начинается при  $2000^\circ\text{C}$  поэтому последняя весовая форма очень удобна.

Для понижения растворимости  $\text{CaSO}_4$  добавляют большой избыток серной кислоты и избыток (по объему) смеси метанола и этанола (более селективное осаждение в присутствии  $\text{Mg}$ ). Для получения хорошо фильтруемой формы используют гомогенное осаждение. Диметилсульфат при гидролизе дает сульфат-ионы достаточно медленно для получения крупнокристаллического осадка. Еще более крупнокристаллический осадок получается в случае, когда возникает не только осадитель, но и осаждаемый ион. Для этого добавляют диоксан, образующий с  $\text{Ca}^{2+}$  постепенно диссоциирующий комплекс.

*Методика:* Анализируемый раствор слегка подкисляют  $\text{HNO}_3$ , прибавляют 10-кратный избыток  $\text{H}_2\text{SO}_4$  (1:1) и 4-кратный избыток по объему этанола. Раствор выдерживают 12 часов. Осадок отфильтровывают, промывают 75% этанолом и прокачивают при температуре красного каления.

**Осаждение в виде вольфрамата.** Кальций хорошо осаждается вольфраматами в виде хорошо образованных октаэдров  $\text{CaWO}_4$ . Аналогичная соль магния хорошо растворима. Осаждение ведут из аммиачного раствора, нагретого до кипения. Весовая форма получается при  $100^\circ\text{C}$ , не изменяющая состав до  $380^\circ\text{C}$ . Метод рекомендуется как лучший в присутствии больших количеств магния.

**Осаждение в виде молибдата.** При  $5,5 < \text{pH} < 9,2$  молибдат кальция осаждается количественно. Осаждают из слабо аммиачного раствора, содержащего  $\text{NH}_4\text{Cl}$ . Для полноты осаждения также добавляют этанол (30~50% по объему). Молибдатный метод большого практического значения не имеет.

**Осаждение прочими неорганическими реагентами.** Осаждение в виде фосфата кальция  $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$  при  $\text{pH} \approx 7,5$  позволяет отделить от  $\text{Fe}^{3+}$  и  $\text{Al}^{3+}$ . Фторид кальция  $\text{CaF}_2$  осаждается  $\text{BF}_4^-$  в присутствии хлорида аммония и мочевины ( $95^\circ\text{C}$ ). Осадок выдерживают 3 часа, затем промывают 3%-ным раствором  $\text{NH}_4\text{F}$  и осадок прокаливают 20 мин. при  $800^\circ\text{C}$ . Предложен гравиметрический метод определения кальция в виде селенита.

### Титриметрические методы (магний $\text{Ca}^{2+}$ и $\text{Mg}^{2+}$ ):

**Эриохром черный Т.** Традиционным методом суммарного определения  $\text{Ca}^{2+}$  и  $\text{Mg}^{2+}$  является метод титрования комплексон с применением индикатора «эриохрома черного Т». Титруют в присутствии аммиачного буфера ( $\text{pH}=10$ ).

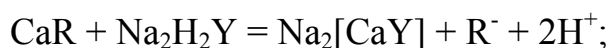
*Методика:* отбирают пипеткой 10 мл анализируемого раствора и смешивают в конической колбе с 2-3 мл аммиачного буфера ( $\text{pH}=10$ ) и 15 мл воды. Добавляют индикатор (в смеси с  $\text{NaCl}$ ) на кончике шпателя и титруют раствором ЭДТА до перехода окраски индикатора из бордово-малиновой в голубую.

В некоторой литературе описаны способы определения  $\text{Mg}^{2+}$  путем осаждения оксалата, сульфата или вольфрамата кальция и последующем титровании  $\text{Mg}^{2+}$ , но получались сильно искаженные результаты, по-видимому, из-за сильного увеличения растворимости осадков в присутствии комплексона.

**Мурексид.** Поэтому предложен аналогичный метод, основанный на различной растворимости гидроксосоединений при различных  $\text{pH}$ . При  $\text{pH} \approx 12,5$   $\text{Mg}^{2+}$  осаждается количественно в виде  $\text{Mg}(\text{OH})_2$ . Мурексид – пурпурат аммония ( $\text{NH}_4\text{C}_8\text{N}_5\text{H}_4\text{O}_6$ ) в щелочной среде взаимодействует с кальцием с образованием

ярко-розового комплексного соединения состава 1:1.  $\lg\beta_{(\text{комплекса})} = 5,1$  при данном рН, т.е. комплекс достаточно устойчивый. При комплексонометрическом титровании кальция ярко-розовая окраска раствора переходит в фиолетовую. Однако переход окраски виден неотчетливо, поэтому рекомендуется готовить контрольный раствор или добавлять внутренние светофильтры для улучшения контрастности конечных окрасок (например, нафтоловый зеленый или флуорексон).

Точность определения кальция зависит от рН раствора: при недостаточном количестве щелочи оттитровывается некоторое количество магния, при избытке увеличивается соосаждение  $\text{Ca}(\text{OH})_2$ . Поэтому оптимальным для комплексонометрического определения кальция считают рН=12,5. В растворе протекает процесс:



где  $\text{R}^-$  - анион мурексида;  $\text{Y}^{4-}$  - анион ЭДТА.

Для предупреждения соосаждения гидроокиси кальция в пробу вводят карбонат натрия  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  перед добавлением щелочи, при этом кальций частично осаждается в виде карбоната  $\text{CaCO}_3$ , который при титровании растворяется, таким образом, на протяжении всего процесса равновесная концентрация кальция остается меньшей.

*Методика:* Отбирают пипеткой 10 мл анализируемого раствора в коническую колбу вместимостью 100 мл, прибавляют 2-3 мл  $\text{NaOH}$ , разбавляют водой примерно до 25 мл, вводят на кончике шпателя индикатор и титруют до изменения окраски из розовой в фиолетовую.

Количество магния рассчитывают по разности.

Последовательное титрование экономит время и требует меньшего количества анализируемого раствора. Метод заключается в комбинации двух выше-

описанных методов: сначала титруют  $\text{Ca}^{2+}$  с мурексидом, затем разрушая мурексид и растворяя  $\text{Mg}(\text{OH})_2$  кислотой оттитровывают  $\text{Mg}^{2+}$ .

Так же в качестве индикаторов используют «кислотный хром-сине-черный» и «кислотный хром-черный С».

**Комплексонометрический метод определения СаО с применением триэтанолamina.**

*Методика:* Отбирают пробу анализируемого раствора, разбавляют водой, добавляют несколько капель индикатора индигокармина (в 50%-ном этаноле), 3-4 капли триэтанолamina  $\text{N}(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OH})_3$  для маскировки Al, Fe и др. и взбалтывают ~30 секунд. Затем прибавляют раствор едкой щелочи до появления лимонно-желтой окраски, прибавляют мурексид и медленно титруют по вышеописанной методике.

**Тимолфталексон** при титровании кальция дает довольно резкий переход окраски от синей к серой. По четкости изменения окраски тимолфталексон превосходит большинство применяемых при таком титровании индикаторов. Определению кальция не мешает умеренные количества  $\text{SO}_4^{4-}$ ,  $\text{Cl}^-$ ,  $\text{NO}_3^-$ ,  $\text{Na}^+$ . Индикатор устойчив в присутствии больших количеств Fe(III).

**Кислотный однохром синий 3** – при pH=7 и выше 11 окрашен в малиновый цвет, а при pH=8-10 – в синий. С магнием индикатор при pH=8-10 образует ярко-малиновый комплекс. По мнению некоторых авторов, этот индикатор является самым чувствительным, т.к. открываемый минимум – 0,01 мкг Mg/мл. В случае эриохрома черного Т минимум составляет 0,05 мкг Mg/мл. Наиболее чувствительный переход окраски наблюдается при pH=9,6-9,8 из ярко-малиновой в интенсивно синюю. Малые количества Fe(III) и Al не мешают, но Cu образует окрашенный комплекс, не разрушаемый комплексоном III.

**Метилтимоловый синий** применяется вместо эриохрома черного Т главным образом тогда, когда титруют в присутствии триэтанолamina, т.к. в присутствии последнего, маскирующего Fe(III), переход окраски эриохрома заметить сложно. Индикатор пригоден и в присутствии таких маскирующих агентов, как

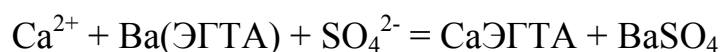
цианиды, тиогликолевая кислота и др. В отсутствие мешающих элементов окраска раствора в эквивалентной точке меняется из синей в серую, но в присутствии Al, Fe, Ti, маскируемых триэтаноломином, из синей в фиолетовую. В 60%-ном этаноле переход окраски даже при микротитровании очень четкий. Это происходит за счет увеличения прочности комплексоната магния. В этанольных растворах кинетика образования комплексоната заторможена, поэтому титрование ведут при 60-70°C.

**Фталеинкомплексон** с магнием при pH=10 дает комплекс темно-розового цвета. В эквивалентной точке окраска становится красной, поэтому переход сложно заметить. Для усиления контраста цветов используют смесь данного индикатора с нафтоловым зеленым В. В этом случае окраска изменяется от серой к бледно-зеленой. Преимущество фталеинкомплексона перед эриохромом черным Т в большей устойчивости к окислителям (Fe(III)), кроме того индикатор игнорирует малые количества Со и Си.

Вышеописанные индикаторы могут быть применены не только при титровании магния, но и смеси его с кальцием, определяя сумму.

Если требуется определить количество магния в присутствии кальция, то применяют **этиленгликоль-бис-(β-аминоэтиловый эфир)-N,N,N',N'-тетрауксусную кислоту (ЭГТА)**, связывающую кальций в значительно более прочный комплекс, чем магний ( $\lg\beta_{(Mg)} = 5,21$ ;  $\lg\beta_{(Ca)} = 10,97$ ). Несмотря на различие в константах нестойкости необходимо брать минимальный избыток ЭГТА, для того, чтобы не связать частично  $Mg^{2+}$  в комплекс. После маскировки титруют  $Mg^{2+}$  эриохромом черным Т.

Однако лучше брать не саму кислоту, а ее бариевую соль ( $\lg\beta = 8,4$ ). Таким образом, кальций количественно вытесняет  $Ba^{2+}$ , после осаждаемый в виде сульфата, предварительно введенного в раствор, а  $Mg^{2+}$  остается в несвязанном виде, т.к. его комплекс менее устойчивый.

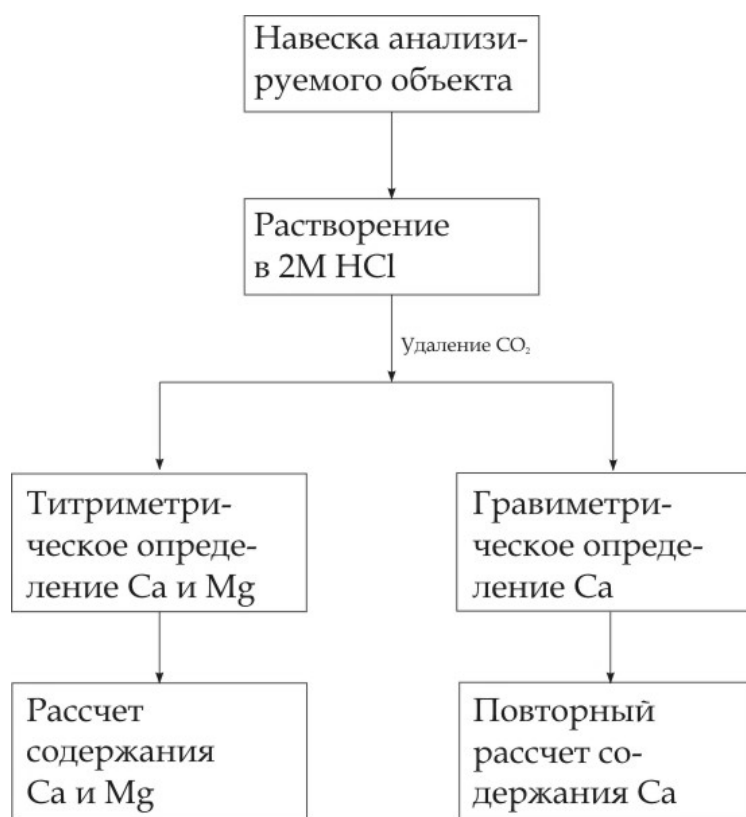


Методика: к 50 мл почти нейтрального раствора добавляют небольшой избыток 0,05 М Ва(ЭГТА), разбавляют водой, добавляют аммиачный буферный раствор (pH=10) и достаточное количество  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  (1%-ный раствор). После осаждения всего бария добавляют 2 капли 0,2%-ного раствора метилового красного, смесь эриохрома черного Т с NaCl и титруют  $\text{Mg}^{2+}$  комплексом III до изменения окраски от красной до бесцветной.

Метод применим и при соотношении Mg : Ca = 1 : 150.

## IV. Экспериментальная часть.

### Схема количественного анализа:



### Расчет навесок:

Приблизительное содержание определяемых компонентов: Mg – 13~25%;  
Ca – 20~42%.

### Титриметрическое определение Ca и Mg:

Исходя из минимального содержания Ca и Mg и того, что на каждое титрование должно уйти не меньше ~ 7 мл 0,05 М ЭДТА, а всего 8 титрований (4 титрования на сумму Ca и Mg + 4 титрования на Mg):

$$m_{\text{навески}} = N \cdot V_{\text{одного титрования}} \cdot \frac{1}{2} (m_{\text{CaO}} + m_{\text{MgO}}) \cdot \frac{\omega_{\text{Ca, Mg в CaO-MgO}}}{\omega_{\text{Ca, Mg в доломите}}} = \\ = 8 \cdot 7 \cdot \frac{1}{2} \cdot (2,74 + 1,98) \cdot \frac{0,66}{0,35} \approx 0,25 \text{ (г)}$$

### Гравиметрическое определение Ca:

Гравиметрическая форма должна превышать 0,2 г:

$$m_{\text{навески}} = m_{\text{min}} \cdot \frac{\omega_{\text{Ca в CaCO}_3}}{\omega_{\text{Ca в доломите}}^{\text{min}}} = 0,2 \cdot \frac{0,4}{0,2} = 0,4 \text{ (г)}$$

### Результаты взвешивания:

Гравиметрия:  $m = 0,9340$  (г)

Титриметрия:  $m = 0,4891$  (г)



### Гравиметрическое определение кальция:

Навеску минерала массой 0,934 г помещают в стакан, приливают 50 мл 2М HCl и нагревают на песчаной бане. За ~15 минут навеска полностью растворяется. Растворение сопровождается выделением пузырьков газа CO<sub>2</sub>. К полученному прозрачному раствору прибавляют 35 мл 5%-ного раствора (NH<sub>4</sub>)<sub>2</sub>C<sub>2</sub>O<sub>4</sub>. Опять нагревают раствор до ~80°C, добавляют 4 капли метилового красного (метил-рот) и медленно, для образования крупнокристаллического осадка, при интенсивном перемешивании, чтобы избежать резкого увеличения pH, добавляют 10%-ный NH<sub>3</sub> до перехода окраски индикатора из розово-красной в желтую. Таким образом, в момент перехода в растворе создается pH≈6, при котором оксалат кальция осаждается количественно.

Полученный осадок оставляют под маточным раствором около 12 часов и фильтруют на фильтре синяя лента. Так как в растворе присутствовали сравнимые количества Mg и Ca, то проводят переосаждение для удаления соосадившегося оксалата. Растворяют осадок на фильтре в 2М HCl и раствор с волокнами от фильтра опять фильтруют, но уже на фильтре белая лента для получения прозрачного раствора; систему промывают несколько раз дистиллированной водой в целях количественного переноса Ca в последний раствор. Затем проводят аналогичные операции по повторному осаждению оксалата кальция CaC<sub>2</sub>O<sub>4</sub>. Полученный осадок на фильтре высушивают в сушильном шкафу при 100°C в течение 1 часа. Затем, прокаливая на газовой горелке, доводят тигель с осадком до постоянной массы:

$$m_1 = 13,6249 \text{ (г)}$$

$$m_2 = 13,6244 \text{ (г)}$$

$$m_3 = m_{\text{конечн.}} = 13,6243 \text{ (г)}$$

Доведение тигля до постоянной массы:

$$m_{\text{тигля (1)}} = 13,1248 \text{ (Г)}$$

$$m_{\text{тигля (2)}} = 13,1246 \text{ (Г)}$$

$$m_{\text{тигля (3)}} = 13,1245 \text{ (Г)}$$

### Расчет содержания Ca:

$$\begin{aligned} \omega_{\text{CaO}} &= \frac{m_{\text{CaO}}}{m_{\text{в-ва}}} = \frac{m_{\text{CaCO}_3} \cdot \mathfrak{S}}{m_{\text{в-ва}}} = \frac{(m_{\text{конечн}} - m_{\text{тигля}}) \cdot \mathfrak{S}}{m_{\text{в-ва}}} = \\ &= \frac{(13,6243 - 13,1245) \cdot 0,5604}{0,9340} = 0,2998 \text{ (29,98\%)} \end{aligned}$$

### Титриметрическое определение Ca и Mg:

При определении были использованы следующие растворы и сухие в-ва:

- 1) 0,05М раствор комплексона III (соответствие: 1 мл – 2,74 мг CaO; 1,98 мг MgO);
- 2) Буферный раствор:  $\text{NH}_3 + \text{NH}_4\text{Cl}$ , pH=10;
- 3) 2М HCl; 2М NaOH;
- 4) Индикаторы: Эриохром черный Т (при определении суммы Ca и Mg); Мурексид (Mg).

### Mg:

Навеску массой 0,4891 г аналогично гравиметрическому определению растворяют при нагревании на песчаной бане в 40 мл 2М HCl. Полученный раствор переносят в колбу на 100 мл и доводят до метки. После тщательного перемешивания отбирают аликвоту объемом 10 мл, добавляют 4 мл 2М NaOH, в результате чего образуется белая муть (осадок  $\text{Mg}(\text{OH})_2$ ), добавляют на кончике шпателя Мурексид, разбавляют водой до ~25 мл и титруют комплексом III в присутст-

вии контрольного раствора до перехода окраски из розовой в интенсивно фиолетовую. Последнюю серию операций проводят еще 3 раза:

$$V_{1(\text{Mg})} = 5,30 \text{ (мл)};$$

$$V_{2(\text{Mg})} = 5,35 \text{ (мл)};$$

$$V_{3(\text{Mg})} = 5,30 \text{ (мл)};$$

$$V_{\text{cp}(\text{Mg})} = 5,32 \text{ (мл)};$$

### Расчет содержания Mg:

$$\omega_{\text{Mg}} = \frac{V_{\text{cp}} \cdot m_{\text{MgO}(\text{eq})} \cdot V_{\text{колбы}}}{V_{\text{аликвоты}} \cdot m_{\text{навески}} \cdot 1000} = \frac{5,32 \cdot 1,98 \cdot 100}{10 \cdot 0,4891 \cdot 1000} = 0,2153 \text{ (21,53\%)}$$

### Mg и Ca:

Отбирают аликвоту объемом 10 мл, переносят в коническую колбу, добавляют 6 мл аммиачного буфера, разбавляют водой, добавляют на кончике шпателя смесь NaCl и эриохрома черного Т и титруют комплексом III до перехода окраски из малиновой в интенсивно синюю. Титрование проводят в присутствии контрольного раствора:

$$\Sigma V_1 = 10,60 \text{ (мл)};$$

$$\Sigma V_2 = 10,60 \text{ (мл)};$$

$$\Sigma V_3 = 10,65 \text{ (мл)};$$

$$\Sigma V_{\text{cp}} = 10,62 \text{ (мл)};$$

### Расчет содержания Ca:

$$V_{\text{Ca}} = \Sigma V_{\text{cp}} - V_{\text{cp}(\text{Mg})} = 10,62 - 5,32 = 5,30 \text{ (мл)};$$

$$\omega_{Ca} = \frac{V_{Ca} \cdot m_{Ca(eq)} \cdot V_{колбы}}{V_{аликвоты} \cdot m_{навески} \cdot 1000} = \frac{5,30 \cdot 2,74 \cdot 100}{10 \cdot 0,4891 \cdot 1000} = 0,2969 \text{ (29,69\%)}$$

Метод определения	Элемент	Содержание
Титриметрия	Ca	29,75%
	Mg	21,53%
Гравиметрия	Ca	30,00%

**Вывод:** таким образом, с помощью титриметрического и гравиметрического анализа, было установлено, что образец, представляющий собой минерал доломит, содержит 21,41% Mg и 30,00% Ca.

## Список литературы:

- 1) Пономарев А.И. Методы химического анализа силикатных и карбонатных горных пород. М.: Изд-во АН СССР, 1961. 414 с.
- 2) Пономарев А.И. Методы химического анализа минералов и горных пород. Т.1 и 2. М.: Изд-во АН СССР, 1951-1955. Т.1 335 с.; Т.2 344 с.
- 3) Тихонов В.Н. Аналитическая химия магния. М.: Наука, 1973. 254 с.
- 4) Фрумина Н.С., Кручкова Е.С., Муштакова С.П. Аналитическая химия кальция. М.: Наука, 1974. 250 с.
- 5) Фадеева В.И., Шеховцова Т.Н., Иванов В.М. Практическое руководство по аналитической химии. М.: Высш. шк. 2001. 463 с.