

Министерство сельского хозяйства Российской Федерации

ФГБОУ ВО

«Брянский государственный аграрный университет»

Факультет среднего профессионального образования

Суделовская А.В.

ОСНОВЫ АНАЛИТИЧЕСКОЙ ХИМИИ

**Учебное пособие
для практических занятий студентов факультета СПО**

Брянская область

2019

УДК 543 (076)
ББК 24.4
С 89

Суделовская, А. В. Основы аналитической химии: учебное пособие для практических занятий студентов факультета СПО / А. В. Суделовская. – Брянск: Изд-во Брянский ГАУ. – 126 с.

Учебное пособие для практических занятий разработано в соответствии с требованиями Федерального государственного образовательного стандарта среднего профессионального образования и предназначено для проведения практических занятий по темам курса, позволяет получить теоретические знания и выработать необходимые практические навыки.

Рецензент: к.с.-х.н., доцент кафедры агрохимии, почвоведения и экологии Брянского ГАУ Чекин Г.В.

Рекомендовано к изданию решением цикловой методической комиссией факультета среднего профессионального образования, протокол №4 от 14 марта 2019 г.

© Брянский ГАУ, 2019
© Суделовская А.В., 2019

Введение

Основы аналитической химии – наука о методах анализа веществ, изучающая теоретические основы и методы химического анализа: устанавливающая закономерности определения качественного состава вещества, т.е. из каких элементов, групп элементов или ионов состоит вещество и количественного определения состава вещества, а также в каких количественных соотношениях находятся обнаруженные составные части в данном веществе.

Целью преподавания дисциплины является развитие у студентов навыков аналитических приёмов, изучение теоретических основ качественного и количественного анализа, развитие у студентов химического мышления. Будущий специалист должен не только самостоятельно осуществлять качественное и количественное определение компонентов природных объектов, но и перенести общие методы научной работы в работу по специальности.

Изучение данной дисциплины направлено на формирование общих и профессиональных компетенций, приведенных ниже, в сочетании теоретического и практического обучения с использованием различных форм закрепления изученного материала: решение ситуационных задач, практические работы, тестирование, проведение собеседований, подготовка и защита рефератов и др.

Профессиональные и общие компетенции

Код	Наименование результата обучения
ПК 1.1.	Выбирать агротехнологии для различных сельскохозяйственных культур.
ПК 1.2.	Готовить посевной и посадочный материал.
ПК 1.3.	Осуществлять уход за посевами и посадками сельскохозяйственных культур.
ПК 1.4.	Определять качество продукции растениеводства.
ПК 1.5.	Проводить уборку и первичную обработку урожая.
ПК 2.1.	Повышать плодородие почв.
ПК 2.2.	Проводить агротехнические мероприятия по защите почв от эрозии и дефляции.
ПК 2.3.	Контролировать состояние мелиоративных систем.
ПК 3.1.	Выбирать способы и методы закладки продукции растениеводства на хранение.
ПК 3.2.	Подготавливать объекты для хранения продукции растениеводства к эксплуатации.
ПК 3.3.	Контролировать состояние продукции растениеводства в период хранения.

ПК 3.4.	Организовывать и осуществлять подготовку продукции растениеводства к реализации и ее транспортировку.
ПК 3.5.	Реализовывать продукцию растениеводства.
ПК 4.4.	Контролировать ход и оценивать результаты выполнения работ и оказания услуг исполнителями.
ОК 1	Понимать сущность и социальную значимость своей будущей профессии, проявлять к ней устойчивый интерес.
ОК 2	Организовывать собственную деятельность, выбирать типовые методы и способы выполнения профессиональных задач, оценивать их эффективность и качество.
ОК 3	Принимать решения в стандартных и нестандартных ситуациях и нести за них ответственность.
ОК 4	Осуществлять поиск и использование информации, необходимой для эффективного выполнения профессиональных задач, профессионального и личностного развития.
ОК 5	Использовать информационно-коммуникационные технологии в профессиональной деятельности.
ОК 6	Работать в коллективе и команде, эффективно общаться с коллегами, руководством, потребителями.
ОК 7	Брать на себя ответственность за работу членов команды (подчиненных), за результат выполнения заданий.
ОК 8	Самостоятельно определять задачи профессионального и личностного развития, заниматься самообразованием, осознанно планировать повышение квалификации.
ОК 9	Ориентироваться в условиях частой смены технологий в профессиональной деятельности.

С целью овладения соответствующими профессиональными компетенциями обучающийся в ходе освоения курса дисциплины должен:

уметь:

- обоснованно выбирать методы анализа;
- пользоваться аппаратурой и приборами;
- проводить необходимые расчеты;
- выполнять качественные реакции на катионы и анионы различных аналитических групп;
- определять состав бинарных соединений;
- проводить качественный анализ веществ неизвестного состава;
- проводить количественный анализ веществ;

знать:

- теоретические основы аналитической химии;

- о функциональной зависимости между свойствами и составом веществ и их систем; о возможностях ее использования в химическом анализе;
- специфические особенности, возможности и ограничения, взаимосвязь различных методов анализа;
- практическое применение наиболее распространенных методов анализа;
- аналитическую классификацию катионов и анионов;
- правила проведения химического анализа;
- методы обнаружения и разделения элементов, условия их применения.

ТЕМА: Оборудование химической лаборатории для проведения занятий по основам аналитической химии

Цели:

1. Изучить устройство и оборудование химической лаборатории.

Материалы и оборудование:

- лабораторное оборудование, стеклянная и фарфоровая посуда общего назначения, спиртовки, газовые горелки, электронагревательные приборы;
- инструкции по охране труда в химической лаборатории, по оказанию первой помощи при ожогах кислотами и щелочами, при электротравмах и отравлениях газами.

Задания:

1. Изучение инструкций по технике безопасности в кабинете химии.
2. Изучение основных правил оказания первой медицинской помощи при ожогах кислотами и щелочами, при электротравмах или отравлении газом.
3. Изучение лабораторного оборудования. Лабораторные нагревательные приборы: спиртовые и газовые горелки, электроплитки. Наименование наиболее распространенной стеклянной и фарфоровой посуды общего назначения. Мытье и сушка посуды.

Зарисовать. Указать название и назначение.

4. Изучение способов выполнения качественных реакция.

Заполнить таблицу.

Способ	Характеристика	Пример
---------------	-----------------------	---------------

Ход занятия:

Порядок работы в лаборатории

Работа в химической лаборатории проводится продуктивно только тогда, когда она выполняется сознательно с пониманием ее теоретического обоснования. На весь период практикума студенту отводится постоянное рабочее место. К выполнению каждой практической работы допускаются студенты, предварительно ознакомившиеся с содержанием работы, с соответствующими разделами учебника и записями в тетради, т.е. получившие допуск к практической работе.

Техника безопасности при работе в химической лаборатории

При выполнении каждого химического опыта требуется осторожность и внимание!

1. При использовании реактивов необходимо знать их основные свойства: огнеопасность, ядовитость, способность к образованию взрывчатых смесей с другими реактивами.

2. Все работы с сильно пахнущими и ядовитыми веществами, с концентрированными растворами кислот и щелочей, с щелочными металлами проводятся в вытяжном шкафу.

3. При работе в вытяжном шкафу дверцу вытяжного шкафа надо поднять на $1/5$ - $1/4$ высоты его подъема. После завершения работы его следует плотно закрыть.

4. Запрещается исследовать свойства веществ без разрешения преподавателя, а также пить воду из химической посуды.

5. Запрещается выполнение опытов в грязной посуде.

6. Без указания преподавателя нельзя проводить никаких дополнительных опытов.

7. Не нюхать выделяющиеся газы, близко наклоняясь к сосуду. При определении запаха газа или жидкости осторожно вдыхать воздух, слегка направляя рукой ток его от сосуда к себе.

8. При наливании реактива не наклоняться над сосудом во избежание попадания брызг или частиц на лицо или одежду.

9. Не наклоняться над сосудом с нагреваемой жидкостью, так как ее может выбросить из сосуда.

10. При нагревании пробирки не держи ее отверстием к себе или в сторону товарища.

11. При переносе химического стакана с горячей жидкостью необходимо стакан держать обеими руками, подложив под дно стакана полотенце.

12. При разбавлении концентрированного раствора серной кислоты необходимо приливать ее тонкой струйкой в воду, а не наоборот. Желательно работать в перчатках.

13. Растворять твердые щелочи путем постепенного прибавления их к заранее рассчитанному объему воды. Дробить твердые куски едкого калия или натрия следует, завернув их в тряпку.

14. При работе с открытым пламенем (газовые и спиртовые горелки) сосуды с огнеопасными жидкостями необходимо отставлять от пламени на расстоянии не менее 1 м.

15. Переливать из сосуда в сосуд ЛВЖ - бензин, спирт, эфир и т.д. можно на расстоянии не менее 3 м от открытого пламени.

16. Следует помнить, что концентрированная азотная кислота при действии на некоторые органические вещества (скипидар, эфирные масла, промасленная бумага, ветошь, древесную стружку и т.д.) вызывает их воспламенение.

17. Особую осторожность следует соблюдать при работе с газовыми горелками. В случае загорания одежды, следует гасить пламя обертыванием в одеяло или пальто и др. Ни в коем случае не бежать.

Правила оказания первой медицинской помощи при несчастных случаях

Не соблюдая правил техники безопасности, можно получить ожоги первой, второй, третьей степени.

1. В случае ожога (пламенем горелки или нагретыми предметами) обожженное место смочить концентрированным раствором перманганата калия, еще лучше протереть это место кристалликами перманганата калия так,

чтобы кожа побурела, или же приложить ватку, смоченную жидкостью от ожогов. При сильных ожогах немедленно обратиться к врачу.

2. В случае электротравмы отключить рубильник, оказать первую помощь.

3. При отравлении сероводородом, хлором, парами брома, оксидами азота, немедленно вывести пострадавшего на свежий воздух и срочно вызвать врача.

4. Если на лицо или руки попадут брызги кислоты, надо тотчас же смыть их водой, после чего промыть пораженное место разбавленным раствором соды. Щелочь смывают водой до тех пор, пока пострадавший участок кожи не перестанет быть скользким. Затем промыть его 2%-ым раствором уксусной кислоты.

Правила работы в химической лаборатории

1. При работе четко соблюдать порядок и последовательность проведения опытов.

2. Не начинать осуществление опыта, пока не станет ясна цель его, пока не проверено наличие оборудования, необходимого для опыта.

3. Соблюдать все необходимые меры предосторожности согласно инструкции по ТБ.

4. Реактивы общего пользования, а также склянки с концентрированными растворами кислот и щелочей не уносить на рабочее место. Пользоваться только реактивами, приготовленными для данной практической работы.

5. Если нет указаний дозировки реактивов для данного опыта, то брать их надо в возможно меньшем количестве (экономия материалов и времени).

6. Излишек реактива не высыпать или не выливать обратно в сосуд, из которого он был взят, а помещать его по указанию учителя.

7. После употребления реактива склянку тотчас же закрыть пробкой и поставить на место.

8. Сухие реактивы брать фарфоровыми, стеклянными или металлическими

ложечками, которые должны быть всегда чистыми и сухими. После употребления их следует тщательно обтереть (лучше фильтровальной бумагой).

9. Если реактив отбирают пипеткой, то нельзя той же пипеткой, не вымыв ее, брать реактив из другой склянки.

10. Все опыты проводить в халате.

11. Во время практической работы соблюдать тишину и порядок.

12. Внимательно следить за ходом опыта и замечать все изменения.

13. Запись наблюдений и уравнений делать сразу после окончания опыта.

14. После окончания лабораторной работы студент обязан вымыть химическую посуду, привести рабочее место в порядок.

Лабораторное оборудование

Лабораторные нагревательные приборы

В лаборатории аналитической химии применяют различные нагревательные приборы: спиртовки, газовые горелки, электрические плитки, бани, муфельные печи и т.п.

Спиртовые горелки: обычно бывают стеклянные с притертым колпачком. В них наливают денатурированный спирт и снабжают фитилем из некрученых ниток. Спиртовые горелки дают не очень горячее пламя. После окончания работы спиртовку закрывают колпачком, чтобы спирт не испарялся.

Газовые горелки: наиболее часто применяют газовые горелки Бунзена и Теклю.

Газовые горелки дают более высокую температуру пламени (1500°C), чем спиртовые горелки.

Необходимо помнить, что природный газ ядовит - нельзя допускать утечки газа!

Печь муфельная: для получения температуры $600-1000^{\circ}\text{C}$ применяют электрические печи. Муфельная печь состоит из четырехугольного каркаса, открытого с одной стороны, изготовленного из огнеупорной глины. Каркас сна-

ружи обмотан проволокой с высоким сопротивлением для нагревания и изолирован асбестом. Каркас заключен в металлическую оболочку с дверкой из огнеупорного материала. С помощью особого регулировочного устройства печь может нагреваться в определенных интервалах температур.

Электрические плитки: в лабораториях, где нет газа или в тех случаях, где требуется нагревание, применяют электрические плитки. Электроплитки бывают различного размера, с открытой или закрытой спиралью. *Плитки с закрытой спиралью* удобны и безопасны при работе с легко воспламеняющимися веществами. Они имеют поверх спирали пластинку - металлическую, асбестовую. *Плитки с открытой спиралью* применяют в тех случаях, когда нет опасности попадания на спираль нагреваемого вещества. Они удобны тем, что при перегорании спирали ее легко заменить.

Химическая посуда

Стеклянная химическая посуда. Основным требованием, предъявляемым к стеклянной химической посуде, является термическая и химическая устойчивость. Химическая устойчивость - это способность стекла противостоять разрушающему действию растворов кислот и щелочей и других веществ. Термическая устойчивость - способность посуды выдерживать резкие колебания температуры.

Лучшим стеклом является *пирекс*, оно обладает термической и химической устойчивостью. Пирексное стекло содержит 80% оксида кремния (IV). Температура его размягчения +620°C. Для проведения опытов при высоких температурах используют *кварцевую посуду*. Кварцевое стекло содержит 99.95% оксида кремния (IV), температура размягчения его 1650°C

Содержание оксида кремния (IV) в лабораторном стекле составляет 70°C.

Пробирки простые и калиброванные используют для проведения опытов с небольшим количеством реактивов. Объем реактива в пробирке не должен превышать половины объема пробирки.

Лабораторные стаканы выпускают различных размеров, с носиком и

без носика, простые и калиброванные. Стаканы предназначены для выполнения разнообразных лабораторных работ.

Колбы разного размера и формы (плоскодонные, круглодонные, конические) широко применяют в лабораторной практике. Конические колбы используют в титриметрическом анализе для наведения рабочих растворов.

Воронки. Операции фильтрования в гравиметрическом анализе проводят с помощью воронок, в которые вкладывают фильтры из специальной беззольной фильтровальной бумаги. Беззольные фильтры практически не дают золы. Химические воронки в количественном анализе используют для количественного переноса твердого вещества в мерную колбу.

Капельные воронки используют для введения в реакционную среду жидких реактивов небольшими порциями.

Бюксы предназначены для взвешивания на аналитических весах и хранения жидких или твердых веществ.

Фарфоровая посуда по сравнению со стеклянной обладает большей химической устойчивостью к кислотам и щелочам, большей термостойкостью. Фарфоровая посуда также разнообразна и по форме и по назначению.

Фарфоровые чашки используют для упаривания или выпаривания растворов.

Фарфоровые тигли - для прокаливания веществ. При прокаливании веществ тигли закрепляют в проволочных треугольниках с фарфоровыми трубками.

Фарфоровые ступки с пестиками применяют для измельчения твердых веществ. Перед работой ступка должна быть тщательно вымыта и высушена. Вещество насыпают в ступку в количестве не более $\frac{1}{3}$ ее объема. При растворении твердого вещества в ступке (с одновременным растиранием) вначале насыпают твердое вещество, а затем к нему постепенно небольшими порциями при круговом движении пестика добавляют жидкость. Всю жидкость, которую берут для растворения, употреблять не следует: не менее $\frac{1}{3}$ ее количества оставляют для того, чтобы по окончании растворения сполоснуть ступку и обмыть пестик, после чего этот раствор добавляют к полученному.

Для защиты жидкостей от загрязнений при нагревании в стаканах или при выпаривании в чашках рекомендуется стаканы покрывать часовым стеклом или сверху закреплять воронку. Фарфоровые чашки и тигли, а также стеклянные реторты и пробирки обычно нагревают на «голом огне». При нагревании стеклянных пробирок необходимо сначала прогреть их, водя осторожно пламенем горелки под пробиркой. При непродолжительном нагревании пробирку не укрепляют в зажиме, а держат в руке или вставляют в держатели.

Сильно нагретую химическую посуду, особенно стеклянную, нельзя сразу ставить на холодную или мокрую поверхность стола или подставки железного штатива. Но посуду с кипящей водой или раствором можно погружать в холодную воду или охлаждать струей воды из крана, следя за тем, чтобы капли воды не попадали на не заполненную жидкостью часть сосуда. При нагревании жидкости в пробирке нельзя нагревать последнюю выше уровня жидкости или только у дна. В первом случае пробирка может лопнуть, во втором возможен выброс жидкости. Необходимо равномерно нагревать пламенем ту часть пробирки, которая заполнена жидкостью.

Мерная посуда

Для измерения объемов жидкостей используют мерную посуду: мерные колбы, цилиндры, мензурки, пипетки.

Мерные колбы служат для приготовления растворов точной концентрации и представляют собой плоскодонные колбы с длинным и узким горлом, на котором нанесена тонкая черта. Эта отметка показывает границу, до которой наливают жидкость. Цифры на колбе показывают объем жидкости (мл), на который применяют колбы на 50, 100, 250, 500, 1000 мл.

Заполняют мерные колбы, особенно последними порциями раствора, очень осторожно, по каплям, чтобы не добавлять излишки растворителя. После заполнения колб раствор в колбе перемешивают, переворачивая колбу вверх дном несколько раз.

Сухие навески вносят в мерные колбы через сухие воронки, смывая оста-

ток вещества с воронки дистиллированной водой. Колбу в этом случае заполняют водой до половины, взбалтывая до полного растворения навески, и только после этого доводят водой до метки.

Мерные цилиндры представляют собой толстостенные стеклянные сосуды, которые для большей устойчивости имеют широкое основание (дно). Снаружи на стеках цилиндров нанесены деления, указывающие на объем (в мл). Мерные цилиндры бывают различной емкости: от 10 мл до 2 л. Их назначение - измерять с определенной погрешностью различные объемы жидкости. Вместо цилиндров применяют иногда **мензурки**. Это сосуды конической формы с делениями на стенках.

Пипетки предназначены для отмеривания точных объемов растворов. Бывают двух видов - неградуированные и градуированные пипетки. Неградуированные пипетки имеют метку, до которой необходимо заполнять пипетку и расширение, увеличивающие объем. Вместимость пипетки указана в надписи на ней. Применяются пипетки вместимостью 100, 50, 25, 10, 5, 3, 2, 1 мл. Градуированные пипетки имеют деления и выпускаются на 25, 10, 5, 2, 1 мл. Для специальных целей применяют также неградуированные и градуированные микропипетки на 0,2, 0,1 мл. Для хранения пипеток предназначены специальные штативы. Заполняют пипетку с помощью резиновой груши. Сливание раствора из пипетки производят, касаясь кончиком пипетки стенки сосуда, куда сливают раствор. Обычно дают раствору слиться свободно или замедляют скорость сливания (при использовании градуированных пипеток), закрывая часть верхнего отверстия пипетки указательным пальцем. Выдувать раствор из пипетки нельзя.

Бюретки применяют для титрования. Бюретки представляют собой градуированные стеклянные трубки. В нижней части трубки имеется стеклянный кран или резиновая трубка с затвором шарикового типа или с зажимом Мора. В резиновую трубку вставляют стеклянный наконечник. Бюретки изготавливают на 100, 25, 50, 10 мл. Для особо точного анализа используют микробюретки на 1, 2 мл. Заполнение бюреток производят с помощью воронок. Сверху бюретку закрывают колпачком, чтобы не попала пыль.

Мытье посуды

Прежде всего, стеклянную посуду промывают горячей водой с помощью ершей, затем моют раствором мыла и соды и промывают водой. После этого проводят обезжиривание посуды хромовой смесью, представляющей собой концентрированный раствор дихромата калия и серной кислоты. В хромовой смеси посуду выдерживают несколько часов, затем прополаскивают водопроводной водой. В заключение посуду можно пропарить паром. Чистая химическая посуда не должна иметь ни каких загрязнений, а чистая вода должна после стекания покрывать стенки посуды без пятен и полос.

Способы выполнения качественных реакций

Капельные реакции выполняется либо на фильтровальной бумаге, либо на фарфоровых или стеклянных пластинках.

Реакции на фильтровальной бумаге проводят, откапывая на нее, поочередно каплю анализируемого раствора и каплю раствора реагента. При этом в центре появляется окрашенное пятно, окруженное влажной зоной бесцветного раствора. Используя разные адсорбционные свойства веществ на бумаге, в анализируемом растворе таким образом можно обнаружить 2-3 вещества по появлению кольцевых зон, окрашенных в различный цвет.

Пример. Взаимодействие раствора аммиака с реактивом Несслера. Образуется пятно красно бурого цвета (написать уравнение реакции).

Взаимодействие раствора хлорида кобальта с раствором роданида аммония. Бумажку выдерживают в парах аммиака, а затем высушивают в пламени горелки. Периферическая часть пятен окрашивается в синий цвет (написать уравнение реакции).

Реакции растирания

Качественные реакции методом растирания проводят на фарфоровых пластинках или на бумаге. Растирание осуществляют стеклянной палочкой. Реакции растирания обладают высокой чувствительностью.

Пример. Железо трехвалентное можно обнаружить в его соединениях рас-тиранием с роданидом аммония (написать уравнение реакции).

Пирохимические реакции

Проба окрашивания пламени. Платиновую или нихромовую петлю погру-жают в концентрированную соляную кислоту, прокаливают, затем захватывают петлей немного вещества и внося в пламя горелки. Характерный цвет пламени свидетельствует о наличие того или иного иона.

Li^+ - карминово-красный цвет;

Na^+ - желтый цвет;

K^+ - фиолетовая.

Осадочные реакции

Большинство аналитических реакций обнаружения основаны на образова-нии осадков. Осадки характеризуют цветом и растворимость в кислотах, щело-чах, солях аммония и других реактивах.

Пример осаждение соляной кислотой катионов серебра и свинца.

Хлорид серебра, в отличие от хлорида свинца растворим в растворе амми-ака (написать уравнение реакции).

Микрокристаллоскопические реакции

При проведении некоторых аналитических реакций образуются осадки, состоящие из отдельных кристаллов. Их форму и цвет исследуют под микро-скопом. На предметное стекло помещают каплю исследуемого раствора и ря-дом - каплю реактива. В зоне соприкосновения капель образуются кристаллы осадка. Образовавшийся осадок наблюдают под микроскопом.

Пример образование игольчатых кристаллов сульфата кальция (написать уравнение реакции).

Раздел I. Качественный анализ

Вопросы для самоконтроля

1. Краткая история развития аналитической химии.
2. Предмет аналитической химии, её задачи.
3. Задачи качественного анализа.
4. Методы качественного анализа.
5. Требования к химическим реактивам.
6. Требования и способы выполнения химических реакций.
7. Важнейшие операции в качественном анализе.
8. Классификация катионов на аналитические группы.
9. Классификация анионов на аналитические группы.
10. Дробный и систематический анализ.

Краткая история развития аналитической химии

История развития аналитической химии неотделима от истории развития химии и химической промышленности. Отдельные приемы и методы химического анализа были известны с глубокой древности (распознавание веществ по цвету, запаху, вкусу, твердости). В IX – X вв. на Руси пользовались так называемым «пробирным анализом» (определение чистоты золота, серебра и руд). Так, сохранились записи Петра I о выполнении им «пробирного анализа» руд. При этом качественный анализ (определение качественного состава) всегда предшествовал количественному анализу (определение количественного соотношения компонентов).

Основоположником качественного анализа считают английского ученого **Роберта Бойля**, который впервые описал методы обнаружения – SO_4^{2-} и Cl^- – ионов с помощью Ba^{2+} – и Ag^+ – ионов, а также применил органические красители в качестве индикаторов (лакмус). Однако аналитическая химия начала формироваться в науку после открытия М.В. Ломоносовым закона сохранения веса

веществ при химических реакциях и применения весов в химической практике. Таким образом, **М.В. Ломоносов** – основоположник количественного анализа.

Современник Ломоносова академик Т.Е. Ловиц установил взаимосвязь между формой кристаллов и их химическим составом: «микрорентгенографический анализ». Первые классические работы по химическому анализу принадлежат академику В.М. Севергину, опубликовавшему «Руководство по испытанию минеральных вод». В 1844 г. профессор Казанского университета К.К. Клаус, анализируя «сырую платину», обнаружил новый элемент – рутений.

Переломным этапом в развитии аналитической химии, в становлении ее как науки было открытие периодического закона Д.И. Менделеевым (1869 г.). Труды Д.И. Менделеева составили теоретический фундамент методов аналитической химии и определили основное направление ее развития.

В 1871 г. вышло первое руководство по качественному и количественному анализу Н.А. Меншуткина «Аналитическая химия». Аналитическая химия создавалась трудами ученых многих стран. Неоценимый вклад в развитие аналитической химии внесли русские ученые: А.П. Виноградов, Н.А. Тананаев, И.П. Алимарин, Ю.А. Золотов, А.П. Крешков, Л.А. Чугаев, М.С. Цвет, Е.А. Божевольнов, В.И. Кузнецов, С.Б. Саввин и др.

Развитие аналитической химии в первые годы Советской власти проходило в трех основных направлениях:

- помощь предприятиям в выполнении анализов;
- разработка новых методов анализа природных и промышленных объектов;
- получение химических реактивов и препаратов.

В годы ВОВ аналитическая химия выполняла оборонные задания.

Длительное время в аналитической химии господствовали так называемые «классические» методы анализа. Анализ рассматривался как «искусство» и резко зависел от «рук» экспериментатора. Технический прогресс требовал более быстрых, простых методов анализа. В настоящее время большинство массовых химических анализов выполняется с помощью полуавтоматических и автоматических приборов.

При этом цена оборудования окупается его высокой эффективностью.

В настоящее время необходимо применять мощные, информативные и чувствительные методы анализа, чтобы контролировать концентрации загрязнителей, меньшие ПДК. В самом деле, что означает нормативное «отсутствие компонента»? Может быть, его концентрация настолько мала, что традиционным способом ее не удастся определить, но сделать это все равно нужно. Действительно, охрана окружающей среды – вызов аналитической химии. Принципиально важно, чтобы предел обнаружения загрязняющих веществ аналитическими методами был не ниже 0,5 ПДК.

Основы аналитической химии - наука о методах определения состава веществ. Предмет ее - решение общих проблем теории химического анализа, совершенствование существующих и разработка новых, более быстрых и точных методов анализа. Задача аналитической химии - развитие теории химических и физико-химических методов анализа. Эта наука относится к прикладным наукам. Практическое значение ее весьма разнообразно. С помощью методов химического анализа были открыты некоторые законы - закон постоянства состава, закон кратных отношений, определены атомные массы элементов, химические эквиваленты, установлены химические формулы многих соединений и т. д. Аналитическая химия в значительной степени способствует развитию естественных наук: геохимии, геологии, минералогии, физики, биологии, агрохимии, металлургии, химической технологии, медицины и др.

Химический анализ лежит в основе современного химико-технического контроля. На фабриках и заводах есть химические лаборатории, в которых производится анализ сырья, изготавливаемой продукции, полуфабрикатов и отходов производства. По результатам анализа судят о течении технологического процесса и качестве получаемого материала.

Химические и физико-химические методы анализа лежат в основе установления государственных стандартов на всю выпускаемую продукцию. Характерная особенность современной аналитической химии - применение инструментальных методов анализа и использование непрерывных автоматиче-

ских способов контроля, высвобождающих труд многих лаборантов и экономящих значительные средства. Экспрессные (быстрые) методы анализа позволяют установить состав и даже структуру анализируемых материалов в течение нескольких минут, что способствует дальнейшему развитию науки и техники.

При исследовании состава вещества качественный анализ всегда предшествует количественному анализу, так как выбор метода количественного определения составных частей зависит от данных качественного анализа.

Предмет качественного анализа – развитие теоретических основ, усовершенствование существующих и разработка новых, более совершенных методов определения элементарного состава веществ. Задача качественного анализа – определение «качества» веществ или обнаружение отдельных элементов или ионов, входящих в состав исследуемого соединения.

Качественный анализ имеет большое методологическое и педагогическое значение в профессиональной подготовке учителя химии и биологии.

Знания качественного анализа способствуют развитию научного подхода к изучению химических явлений, помогают вырабатывать умения рассматривать химические явления в их взаимодействии и связи, правильно устанавливая в них причины и следствия и делать логические выводы, развивают наблюдательность, логическое мышление и вырабатывают навыки, необходимые учителю химии.

Методы качественного анализа

Методы качественного анализа делятся на физические, физико-химические и химические.

Физические и физико-химические методы анализа основаны на измерении какого-либо параметра системы, который является функцией состава. Например, в спектральном анализе исследуют спектры излучения, возникающие при внесении вещества в пламя горелки или электрической дуги. По наличию в спектре линий, характерных для данных элементов, узнают об элементарном составе вещества.

В физико-химических методах анализа об элементарном составе веществ

судят по тем или иным характерным свойствам атомов или ионов, используемых в данном методе. Например, в хроматографии состав вещества определяют по характерной окраске ионов, адсорбирующихся в определенном порядке, или же по окраске соединений, образующихся при проявлении хроматограммы.

Химические методы основаны на превращении анализируемого вещества в новые соединения, обладающие определенными свойствами. По образованию характерных соединений элементов и устанавливают элементарный состав веществ. Например, ионы Cu^{2+} можно обнаружить по образованию комплексного иона $[\text{Cu}(\text{NH}_3)_4]^{2+}$ лазурно-синего цвета.

Качественные аналитические реакции по способу их выполнения делятся на реакции «мокрым» и «сухим» путем. Наибольшее значение имеют реакции «мокрым» путем. Для проведения их исследуемое вещество должно быть предварительно растворено. В качественном анализе находят применение только те реакции, которые сопровождаются какими-либо хорошо заметными для наблюдателя внешними эффектами: изменением окраски раствора; выпадением или растворением осадка; выделением газов, обладающих характерным запахом или цветом, и т. п.

Особенно часто применяются реакции, сопровождающиеся образованием осадков и изменением окраски раствора. Такие реакции называются реакциями «открытия», так как с их помощью обнаруживаются присутствующие в растворе ионы. Широко используются также реакции идентификации, с помощью которых проверяется правильность «открытия» того или иного иона. Наконец, применяются реакции осаждения, с помощью которых обычно отделяется одна группа ионов от другой или один ион от других ионов.

В зависимости от количества анализируемого вещества, объема раствора и техники выполнения отдельных операций химические методы качественного анализа делятся на макро-, микро-, полумикро- и ультрамикрoанализ и др.

Классический макрохимический анализ требует для проведения анализа от 1 до 10 г вещества или от 10 до 100 мл исследуемого раствора. Он проводится в обычных пробирках на 10-15 мл, при этом пользуются также химическими ста-

канами и колбами на 150-200 мл, воронками для фильтрования и другим оборудованием. Микрохимический анализ позволяет анализировать от 0,001 до 10^{-6} г вещества или от 0,1 до 10^{-4} мл исследуемого раствора. По технике выполнения микрохимический анализ делится на микрокристаллоскопический и капельный методы анализа.

Микрокристаллоскопический метод анализа проводится с помощью микроскопа. На предметном стекле микроскопа капля исследуемого раствора приводится во взаимодействие с каплей реагента. Образующееся химическое соединение определяется по форме кристаллов, а иногда по окраске или оптическим свойствам его.

В полумикроанализе химик работает с пробами исследуемого вещества массой от 0,05 до 0,5 г и оперирует с объемами растворов от 1 до 10 мл. При этом виде анализа частично используется техника макроанализа и микроанализа. Посуда и оборудование те же, что и в макроанализе, но уменьшенного типа.

Методы микро- и полумикрохимического анализа имеют целый ряд преимуществ перед методами макрохимического анализа; они позволяют с меньшей затратой времени и реактивов производить капельный анализ.

Анализ «сухим» путем проводится с твердыми веществами. Он делится на пирохимический анализ и анализ методом растирания.

Пирохимический анализ — нагревание исследуемого вещества в пламени газовой горелки. Рассмотрим два приема анализа: получение окрашенных перлов; реакции окрашивания пламени.

Получение окрашенных перлов

Ряд солей и оксидов металлов при растворении в расплавленном фосфате натрия-аммония $\text{NaNH}_4\text{HPO}_4 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ или тетраборате натрия $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$ образуют стекла (перлы). Наблюдая их окраску, можно установить, какие элементы имеются в исследуемом веществе. Так, например, соединения хрома дают изумрудно-зеленые перлы; соединения кобальта - интенсивно синие перлы; соединения марганца - фиолетово-аметистовые перлы; соединения железа - жел-

то-бурые перлы; соединение никеля - красно-бурые перлы и т. д. Методика получения перлов довольно проста. Платиновую проволочку, один конец которой согнут в ушко, а второй впаян в стеклянную трубку, накаливают в пламени газовой горелки и погружают в соль, например тетраборат натрия. Часть соли расплавляется около горячей проволоки и пристает к ней. Проволоку с кристалликами сначала держат над пламенем горелки, а затем помещают в бесцветную часть пламени и получают бесцветный перл. Горячим перлом прикасаются к исследуемому веществу, затем его накаливают в окислительном пламени горелки до полного растворения взятого вещества и отмечают цвет перла в горячем и холодном состоянии.

Реакции окрашивания пламени

Летучие соли многих металлов при внесении их в несветящуюся часть пламени газовой горелки окрашивают пламя в различные цвета, характерные для этих металлов. Окраска зависит от раскаленных паров свободных металлов, получающихся в результате термического разложения солей при внесении их в пламя горелки.

Реакции окрашивания пламени удаются хорошо только с летучими солями (хлоридами, карбонатами и нитратами). Нелетучие соли (бораты, силикаты, фосфаты) смачивают перед внесением их в пламя концентрированной соляной кислотой для перевода их в летучие хлориды.

Окраска пламени солями различных металлов

Летучая соль металла	Окраска пламени
Натрия	Интенсивно-желтая
Калия	Фиолетовая
Рубидия и цезия	Розово-фиолетовая
Лития и стронция	Карминово-красная
Бария	Зеленая
Кальция	Кирпично-красная
Меди и бора	Голубая или зеленая (при большой концентрации меди)
Свинца, мышьяка и сурьмы	Бледно-голубая и т. д.

Приемы пирохимического анализа используются в качественном анализе как предварительное испытание при анализе смеси сухих веществ или как проверочные реакции.

Системы качественного анализа

Сульфидная система анализа катионов. В основе классической сульфидной системы качественного анализа лежит растворимость сульфидов, хлоридов и карбонатов. На основании различной их растворимости катионы элементов делятся на пять аналитических групп.

Кислотно-щелочная система анализа катионов

По кислотно-щелочной системе анализа катионов, катионы металлов на основании их отношения к соляной и серной кислотам, а также к растворам едких щелочей и аммиака делят на шесть аналитических групп.

Положительные стороны системы следующие: в кислотно-щелочной системе анализа катионов использованы основные свойства элементов: отношение их к кислотам и щелочам, амфотерность гидроксидов и способность элементов к комплексообразованию.

Аналитические группы катионов кислотно-щелочной системы в большей степени соответствуют группам периодической системы элементов Д. И. Менделеева и лишь частично представляют собой соединения катионов элементов, относящихся к разным группам.

Следует отметить и отрицательные стороны ее. Кислотно-щелочная система еще недостаточно разработана; она пока ограничивается анализом катионов, предусмотренных программой аналитической химии педагогических институтов. Требуется более глубокое исследование свойств гидроксидов катионов четвертой и пятой групп и условий их осаждения и разделения.

Кислотно-щелочная система анализа катионов

	Аналитические группы					
	I K ⁺ , Na ⁺ , NH ₄ ⁺	II Ag ⁺ , Pb ²⁺ , [Hg ₂] ²⁺	III Ba ²⁺ , Sr ²⁺ , Ca ²⁺ , (Pb ²⁺)	IV Al ³⁺ , Cr ³⁺ , Zn ²⁺ , Sn ²⁺ , Sn ⁴⁺ , As ⁵⁺ , As ³⁺ , (Sb ³⁺)	V Mg ²⁺ , Mn ²⁺ , Fe ²⁺ , Fe ³⁺ , Bi ³⁺ , Sb ³⁺ , Sb ⁵⁺	VI Cu ²⁺ , Hg ²⁺ , Cd ²⁺ , Co ²⁺ , Ni ²⁺
Характеристика групп	Хлориды, сульфаты и гидроксиды растворимы в воде	Хлориды нерастворимы в воде и в разбавленных кислотах	Сульфаты нерастворимы в воде и в кислотах	Гидроксиды амфотерны; растворимы в избытке щелочи	Гидроксиды нерастворимы в избытке щелочи	Гидроксиды образуют растворимые аммиакаты
Групповой реагент	Не имеет	2 н. раствор HCl	2 н. раствор H ₂ SO ₄	Избыток 4 н. раствора NaOH или KOH	Избыток 25% раствора NH ₄ OH	Избыток 25% раствора NH ₄ OH
Характер получаемых соединений	Раствор K ⁺ , Na ⁺ , NH ₄ ⁺	Осадок AgCl PbCl ₂ Hg ₂ Cl ₂	Осадок BaSO ₄ SrSO ₄ CaSO ₄ (PbSO ₄)	Раствор AlO ₂ ⁻ , CrO ₂ ⁻ ZnO ₂ ²⁻ ; SnO ₃ ²⁻ ; AsO ₃ ³⁻ ; (SbO ₃ ³⁻)	Осадок Mg(OH) ₂ Mn(OH) ₂ Fe(OH) ₂ Fe(OH) ₃ Bi(OH) ₃ HSbO ₂ HSbO ₃	Раствор [Cu(NH ₃) ₄] ²⁺ [Hg(NH ₃) ₄] ²⁺ [Cd(NH ₃) ₄] ²⁺ [Co(NH ₃) ₆] ²⁺ [Ni(NH ₃) ₄] ²⁺

Комплексометрия

Комплексометрия основана на реакциях образования комплексов. В самом общем смысле под *комплексом (комплексным соединением)* в химии понимают сложную частицу, состоящую из составных частей, способных к автономному существованию. Можно отметить основные признаки, позволяющие выделить комплексные соединения в особый класс химических соединений:

- способность отдельных составных частей к самостоятельному существованию;

- сложность состава;

- частичная диссоциация на составные части в растворе по гетеролитическому механизму;

- наличие положительно заряженной центральной частицы – *комплексообразователя* (обычно это ион металла), связанной с лигандами;

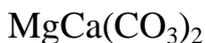
- наличие определенной устойчивой пространственной *геометрии* расположения лигандов вокруг комплексообразователя. Примеры:

Комплекс

Составные части

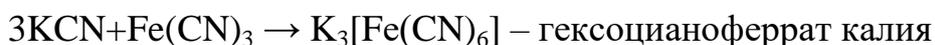


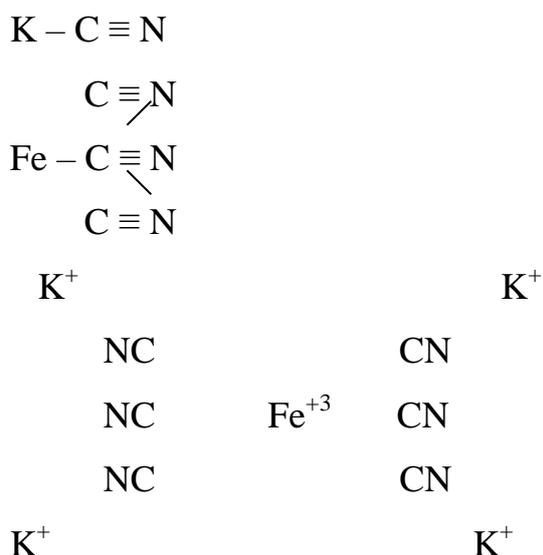
Основой комплексного соединения является донорно-акцепторная связь.



KCN – цианистый калий

Fe(CN)₃ – цианид железа





Лиганды («зубчатые структуры») могут быть бидентатными, монодентатными, полидентатными. Дентатностью называется число донорных атомов лиганда, образующих координационные связи с центральным атомом.

Известно много монодентатных неорганических и органических лигандов, однако их применению в комплексометрии препятствует то, что ступенчатые константы устойчивости соответствующих комплексов мало различаются между собой. Поэтому при увеличении количества добавленного лиганда концентрация ионов металла изменяется постепенно и кривая титрования не имеет скачка.

Хелаты (хело-«клешня») – соединения, которые охватывают центральный ион. Важнейшая особенность хелатов – их повышенная устойчивость по сравнению с аналогично построенными нециклическими комплексами. Именно поэтому полидентатные лиганды и хелатные комплексы нашли широкое применение в аналитической химии.

Скорость комплексообразования имеет большое значение в аналитической химии. Например, при прямом комплексонометрическом титровании реакция определяемого иона с титрантом должна протекать практически мгновенно, иначе индикация конечной точки титрования существенно затрудняется.

Устойчивость комплекса определяется как фундаментальными факторами

(природой комплексообразователя и лигандов), так и внешними условиями (температурой, природой растворителя, ионной силой, составом раствора).

Трилон Б в комплексометрии используют для определения металлов в водных растворах. Прямым титрованием можно обнаружить: Ba, Ca, K, In, Mg, St, Zn, Cd. Методом обратного титрования: Al, Bi, Co, Cr, Fe, Mn, Pt, Sc.

Трилон Б используется для аналитических определений жесткости воды.



Комплексометрия, как метод анализа, используется в абсолютном большинстве предприятий, где нужно анализировать состав шлака, сплавов, различных добавок.

ТЕМА: Анализ катионов первой аналитической группы (K^+ , Na^+ , NH_4^+)

Материалы и оборудование: методические указания для студентов; учебные таблицы: периодическая система Д.И. Менделеева, таблица растворимости; химическая посуда: стаканы, пипетки, спиртовки, пробирки, водяные бани, электроплитки; реактивы, необходимые для проведения лабораторной работы.

Цель: Ознакомить студентов с целями и задачами практикума по аналитической химии, с правилами работы в химической лаборатории и техникой безопасности. Подготовить студентов к изучению основ качественного анализа, к самостоятельному выполнению систематического анализа смеси катионов первой аналитической группы.

Задачи: Приобретение умений и навыков по выполнению характерных аналитических реакций на катионы первой аналитической группы, проведение систематического анализа смеси катионов первой аналитической группы.

Характеристика группы

К первой группе катионов относятся катионы (K^+ , Na^+ , NH_4^+). В отличие от катионов других групп почти все соли натрия, калия и аммония хорошо растворимы в воде. Катионы K^+ , Na^+ и NH_4^+ бесцветны. Гидроксиды натрия $NaOH$ и калия KOH – хорошо растворимые в воде сильные основания. Гидрат аммиака $NH_3 \cdot H_2O$ является слабым основанием; это нестойкое соединение, легко разлагающееся на аммиак и воду даже при комнатной температуре. Гидролизу подвергаются все соли аммония, а также натриевые и калиевые соли слабых кислот. Аналитическим признаком катионов первой группы является отсутствие группового реактива, т. е. такого реактива, который одновременно осаждал бы все катионы этой группы. Соли аммония являются нестойкими и легко разлагаются при нагревании. Это свойство используется при удалении солей аммония из смеси солей катионов первой группы. Натрий и калий принадлежат к распространенным элементам. В организме человека натрий в виде его растворимых солей (хлорида, фосфата и гидрокарбоната) содержится в основном во внеклеточных жидкостях: плазме крови, лимфе и пищеварительных соках. Осмотическое давление плазмы крови поддерживается на необходимом уровне в основном за счет хлорида натрия. Калий также содержится во всех тканях организма человека. Но в отличие от натрия калий находится внутри клеток. Ион калия играет важную роль в некоторых биохимических процессах, определенная концентрация калия в крови необходима для нормальной работы сердца.

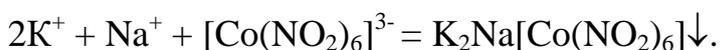
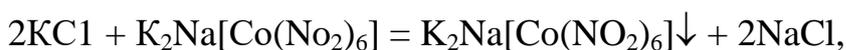
Соединения натрия, калия и аммония находят применение в фармации. Хлорид натрия входит в состав физиологических растворов и кровезаменителей, а также применяется как вспомогательное средство при приготовлении различных лекарственных препаратов. Гидрокарбонат натрия $NaHCO_3$ применяют при повышенной кислотности желудочного сока. Салицилат натрия используют при лечении ревматизма. Хлорид аммония применяют как диуретическое и отхаркивающее средство. 10% раствор аммиака в воде («нашатырный спирт») применяется для выведения больного из состояния обморока.

Ход работы

Частные реакции катионов первой аналитической группы

Реакции катиона калия K⁺

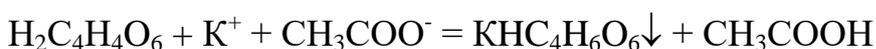
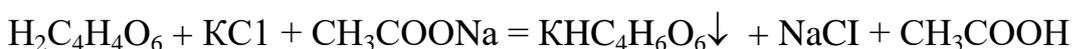
1. Гексанитрокобальтат (III) натрия - $Na_3[Co(NO_2)_6]$ дает с растворами солей калия желтый осадок $K_2Na[Co(NO_2)_6]$:

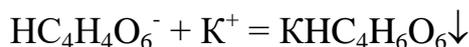
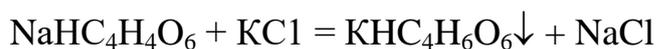


Выполнение опыта: к 1-2 каплям соли калия добавляют 2-3 капли предварительно приготовленного раствора гексанитрокобальтата (III) натрия, раствор перемешивают. Реакцию нужно вести в слабо-кислой (уксусной) или нейтральной среде. Сильные кислоты разрушают реактив с выделением азотистой кислоты. Щелочная среда также недопустима, так как при действии щелочей реактив разрушается с образованием бурого осадка кобальта (III) гидроксида. Эта реакция очень чувствительна - предельное разбавление 1:13000.

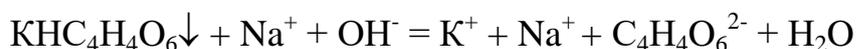
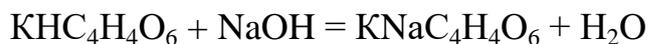
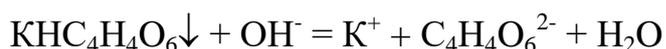
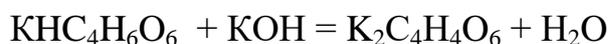
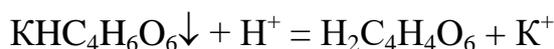
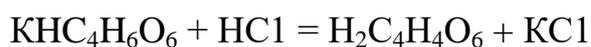
Нужно иметь ввиду, что ион аммония с гексанитрокобальтатом (III) натрия также дает желтый осадок и, следовательно, в присутствии иона аммония эту реакцию использовать для открытия иона калия нельзя.

2. Винная (виннокаменная) кислота $H_2C_4H_4O_6$ и гидротартрат натрия $NaHC_4H_4O_6$ осаждают ионы калия из нейтральных растворов в виде очень мелких кристаллов гидротартрата калия:

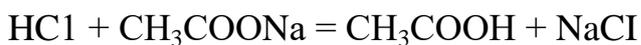
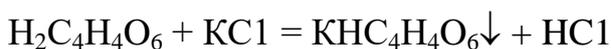




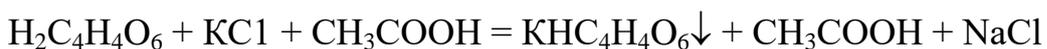
Гидротартрат калия - белое кристаллическое вещество, хорошо растворимое в минеральных кислотах и щелочах, но мало растворимое в воде и органических кислотах (уксусной, муравьиной и др.). Однако повышение температуры значительно увеличивает его растворимость в воде и в органических кислотах. При растворении в минеральных кислотах образуется винная кислота, а в щелочах - средняя соль или, соответственно, двойная соль этой кислоты, которые в воде хорошо растворимы:



В связи с тем, что при взаимодействии ионов калия с винной кислотой образуется свободная минеральная кислота и создается кислая среда раствора, эту реакцию следует проводить в присутствии натрия ацетата. Последний, вступая в обменное разложение с образующейся при реакции минеральной кислотой, нейтрализует ее и тем самым создает уксуснокислую среду, в которой осадок $\text{KHC}_4\text{H}_4\text{O}_6$ нерастворим:



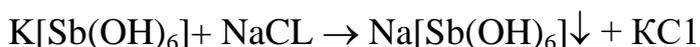
или суммарно:



Таким образом, при изучении химического взаимодействия катионов калия с гидротартратомнатрия или винной кислотой необходимо соблюдать следующие условия: реакцию вести на холоду и в нейтральной среде; если среда, из которой необходимо обнаружить ионы калия, кислая, ее нейтрализуют натрия гидроксидом (по лакмусу), если же щелочная - нейтрализуют кислотой (лучше уксусной)

Реакции катиона калия Na^+

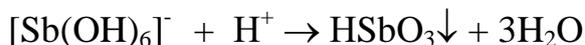
1. Гексагидроксостибиат (V) калия $\text{K} [\text{Sb}(\text{OH})_6]$ с катионом натрия в нейтральных и слабощелочных растворах образует белый кристаллический осадок $\text{Na}[\text{Sb}(\text{OH})_6]$:



С повышением температуры растворимость $\text{Na}[\text{Sb}(\text{OH})_6]$ значительно увеличивается. В разбавленных щелочах этот осадок не растворяется, а с минеральными кислотами вступает в химическое взаимодействие реагент с образованием ортосурьмяной кислоты, которая тотчас же разлагается с выделением метасурьмяной кислоты в виде аморфного осадка:



Следовательно, в кислой среде открывать катионы натрия гексагидроксостибиадом (V) квалія нельзя, так как в этой среде образуется осадок, даже и в отсутствии ионов натрия:



Образующийся при этом осадок аморфный, но по внешнему виду отличить его от кристаллического осадка довольно трудно. Таким образом, кислая среда всегда вызывает "переоткрытие" катионов натрия (гексагидроксостибиадом (V) квалія), так как всякий кислый раствор, если он и не содержит эти катионы, будет давать осадок.

Катионы всех остальных аналитических групп (за исключением Ag^+ , Ni^{2+} , и Co^{2+}) в той или иной степени с гексагидроксостибиадом (V) квалія также образуют осадок: или в виде соответствующей соли ортосурьмяной кислоты, или же в виде HSbO_3 за счет гидролиза их солей и создания тем самым кислой среды раствора.

Таким образом, при открытии катионов натрия гексагидроксостибиадом (V) квалія должны соблюдаться следующие условия:

- концентрация ионов натрия должна быть достаточно велика;
- производить эту реакцию следует на холоду;
- анализируемый раствор должен быть нейтральным или слабощелочным, но ни в коем случае не кислым;
- в нем должны отсутствовать почти все остальные катионы (за исключением NH_4^+ , Ag^+ , Ni^{2+} , Co^{2+});
- следует перемешать содержимое пробирки стеклянной палочкой и слегка потереть ею о стенки пробирки (для создания центров кристаллизации).

Реакции катиона NH_4^+

1. *Едкие щелочи* - NaOH или KOH выделяют из растворов солей аммония при нагревании газообразный аммиак:



Эта реакция очень специфична. Выделение аммиака узнается по запаху или посинению красной смоченной водой лакмусовой бумаги, которую следует держать над пробиркой, не касаясь ее стенок.

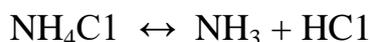
2. Реактив Несслера ($\text{K}_2[\text{HgI}_4] + \text{KOH}$) образует с ионами аммония характерный красно-бурый осадок:



Реакцию следует проводить с некоторым избытком реактива Несслера, так как при избытке солей аммония осадок растворяется. Реакция чувствительна и специфична. Однако, нужно иметь в виду, что реактив Несслера в своем составе содержит щелочь (KOH), большинство же катионов со щелочами дают нерастворимые в воде основания и многие из них окрашены (например, гидроксид железа (III) - красно-бурого цвета).

3. Катион NH_4^+ с гексанитрокобальтатом (III) натрия дает желтый осадок (как и ион калия). Из этого следует, что открывая ион калия, нужно быть уверенным в отсутствии иона аммония. Если же ион аммония присутствует, то его нужно удалить. Для этого пользуются летучестью солей аммония при нагревании.

Выполнение опыта: 10-15 капель раствора соли аммония помещают в фарфоровую чашку или тигель, выпаривают досуха и сухой остаток прокаливают до прекращения выделения белого дыма (операцию повторяют 5-7 раз, добавляя порции дистиллированной воды, до полного удаления аммиака). Если соль - хлорид аммония - то реакция идет по следующей схеме:



Вопросы для самоконтроля

1. Почему NH_4^+ рассматривают с группой s-элементов?
2. Какое применение находят в медицине и биологической практике соли K^+ , Na^+ , NH_4^+ ?
3. Как можно обнаружить при совместном присутствии K^+ и NH_4^+ , K^+ и Na^+ , K^+ , Na^+ и NH_4^+ ?

ТЕМА: Анализ катионов второй аналитической группы (Ag^+ , Pb^{2+} , Hg_2^{2+})

Материалы и оборудование: методические указания; таблица растворимости; химическая посуда: стаканы, пипетки, спиртовки, пробирки, водяные бани, электроплитки; реактивы, необходимые для проведения лабораторной работы.

Цель: Подготовить студентов к изучению основ качественного анализа, к самостоятельному выполнению систематического анализа смеси катионов второй аналитической группы, а также анализу смеси катионов I и II групп.

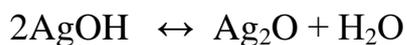
Задачи:

1. Приобретение умений и навыков по выполнению характерных аналитических реакций на катионы второй аналитической группы.
2. Проведение систематического анализа смеси катионов второй аналитической группы.
3. Проведение систематического анализа с целью обнаружения катионов в смеси I и II аналитических групп.

Вторую аналитическую группу составляют ионы Ag^+ , Pb^{2+} , Hg_2^{2+} .

Общая характеристика группы

Из солей этих катионов хорошо растворимыми в воде являются лишь нитраты. Оксиды и гидроксиды трудно растворимы. Гидроксид серебра(I) неустойчив: в момент образования большая часть молекул разлагается по схеме:



Гидроксид серебра (I) - сильное основание и поэтому растворимые его соли, образованные сильной кислотой, например, нитраты, гидролизу практически не подвергается.

Гидроксид свинца (II) - слабое основание, проявляющее амфотерные свойства. Отсюда следует, что свинца (II) нитрат гидролизу подвергается, и раствор этой соли имеет кислую реакцию.

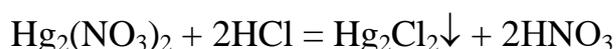
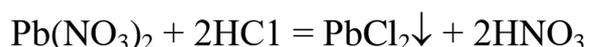
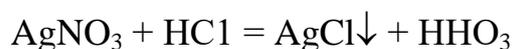
Соляная кислота с ионами серебра, свинца, ртути (I) образует трудно растворимые осадки хлоридов. Так как остальные катионы, изучаемые нами, не дают нерастворимых хлоридов, соляная кислота может быть использована в качестве группового реактива на катионы II группы.

Химический анализ катионов II группы имеет большое значение в определении качества изделий из стекла, пищевых продуктов и т.д. Поэтому при изучении индивидуальных реакций катионов и при проведении анализа смеси катионов этой группы, следует быть очень внимательными и вдумчиво относиться к условиям проведения тех или иных реакций.

Реакции катионов II аналитической группы

Действие группового реактива - HCl

Разбавленная соляная кислота дает с катионами II группы белые осадки хлоридов. $\text{PbCl}_2\downarrow$ - осадок кристаллический, $\text{AgCl}\downarrow$, $\text{Hg}_2\text{Cl}_2\downarrow$ - аморфный:



Для выполнения опыта берут три пробирки, в одну из них вносят 2-3 капли соли серебра, а в другую такое же количество соли свинца, в третью - соли

ртути (I) и прибавляют в каждую из пробирок 2-3 капли 2 н. раствора соляной кислоты. Необходимо внимательно изучить внешний вид осадков, а так же свойства этих осадков:

а) осадок $\text{PbCl}_2 \downarrow$ растворим в горячей воде. Чтобы проверить это свойство, добавляют к осадку PbCl_2 10-15 капель дистиллированной воды и нагревают до полного растворения. По охлаждению кристаллы свинца (II) хлорида снова выпадают.

Растворимость $\text{PbCl}_2 \downarrow$ в горячей воде пользуются для отделения катиона свинца от катиона серебра ($\text{AgCl} \downarrow$ не растворяется в горячей воде). Нужно иметь в виду, что $\text{PbCl}_2 \downarrow$ в значительной мере растворим и в холодной воде и поэтому групповой реактив HCl не полностью осаждает ионы свинца.

б) осадок $\text{AgCl} \downarrow$ нерастворим в разбавленных кислотах (HNO_3 , H_2SO_4) но растворим в растворе NH_4OH с образованием комплексной соли:

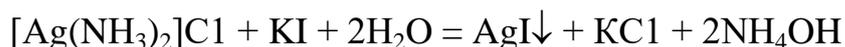


Комплексную соль серебра можно разрушить:

1) действием азотной кислоты:



2) действием иодида калия



В первом случае выпадает осадок белого цвета, во втором случае - осадок бледно-желтого цвета. Реакцию растворения хлорида в избытке аммония гидроксида с последующим разрушением комплексного аммиаката серебра одним из указанных способов используют в качестве реакции обнаружения иона серебра.

Выполнение опыта: к полученному осадку серебра хлорида прибавляют 2н. раствор NH_4OH до растворения осадка, затем делят раствор на 2 порции. К одной части раствора прибавляют 5-6 н. азотную кислоту до кислой реакции, а к другой - калия иодид. Наблюдает выпадение осадков.

в) осадок $\text{Hg}_2\text{Cl}_2\downarrow$ растворяется только в концентрированной азотной кислоте и "царской водке", окисляясь при этом в ртути (II) нитрат или, соответственно, в ртути (II) хлорид $\text{Hg}(\text{NO}_3)_2$ или HgCl_2 .

С раствором аммиака $\text{Hg}_2\text{Cl}_2\downarrow$ взаимодействует с образованием хлорида димеркураммония, который в следствие чрезвычайной неустойчивости немедленно разлагается на трудно растворимый меркураммоний и металлическую ртуть, последняя при этом выделяется в мелко раздробленном состоянии, придавая осадку черную окраску:

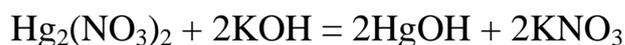


Следовательно, если обработать осадок Hg_2Cl_2 (белого цвета) раствором аммиака, то, вследствие указанной реакции, осадок приобретает черную окраску. Эта реакция характерна на ионы одновалентной ртути и служит для их обнаружения.

Едкие щелочи (NaOH или KOH) образуют с катионами II группы осадки. Ионы серебра образуют со щелочью бурый осадок оксида серебра, нерастворимый в избытке щелочи:

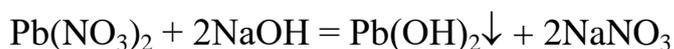


Ионы ртути (I) со щелочью образуют черный осадок оксида ртути (I):





Ионы свинца со щелочью образуют белый осадок гидроксида свинца (II), который обладает амфотерными свойствами:



Проведение опыта: в одну пробирку добавляют 1-2 капли соли серебра, в другую - 1-2 капли соли свинца, в третью - соли ртути (I) и в каждую из пробирок добавляют 1-2 капли едкого натра. К выпавшим осадкам добавляют избыток щелочи и убеждаются в нерастворимости оксида серебра и ртути (I), и в растворимости гидроксида свинца (II) гидроксида в избытке щелочи.

Вопросы и задания для самостоятельной работы студентов

1. Какие специфические реакции используют для обнаружения катионов Ag^+ , Pb^{2+} , Hg_2^{2+} ?
2. Какой метод лежит в основе систематического анализа смеси катионов второй аналитической группы?
3. Как используется в аналитической химии комплексообразование катионов d-элементов с аммиаком?
4. Как можно обнаружить при совместном присутствии катионы I, II аналитических групп?

ТЕМА: Анализ катионов III аналитической группы



Материалы и оборудование: методические указания для студентов; учебные таблицы: периодическая система химических элементов Д.И. Менделеева, таблица растворимости; химическая посуда: стаканы, пипетки, спиртов-

ки, пробирки, водяные бани, электроплитки; реактивы, необходимые для проведения лабораторной работы.

Цель: Ознакомить студентов с характерными реакциями катионов III аналитической группы, с проведением систематического анализа смеси катионов III группы, с правилами работы в химической лаборатории и техникой безопасности.

Задачи:

1. Приобретение студентами умений и навыков по выполнению характерных аналитических реакций на катионы III аналитической группы.
2. Систематический анализ смеси катионов III аналитической группы.

К третьей аналитической группе катионов относятся катионы кальция, стронция и бария.

Общая характеристика группы

К третьей группе катионов относятся ионы двухвалентных металлов Ba^{2+} и Ca^{2+} . Эти катионы бесцветны. Галогениды, нитраты и ацетаты этих катионов хорошо растворимы в воде. Гидроксиды бария, кальция, стронция являются сильными основаниями, и растворимые соли их, образованные сильными кислотами, гидролизу не подвергаются. Хорошо растворимыми солями этих катионов являются хлориды, нитраты, ацетаты. Карбонаты, сульфаты, хроматы, оксалаты и фосфаты - трудно растворимые.

Сульфаты бария, стронция и кальция в воде плохо растворимы, поэтому групповым реактивом является серная кислота. Наименее растворим сульфат бария, сульфат кальция обладает наибольшей растворимостью. Вследствие этого при добавлении серной кислоты к смеси катионов третьей группы осадок $BaSO_4$ выделяется моментально, даже из разбавленных растворов, а $CaSO_4$ - только из концентрированных растворов солей кальция. Осаждение $CaSO_4$ всегда бывает неполным.

Соли бария и кальция широко распространены в природе. Природная вода содержит в растворе соли кальция, чем обусловлена ее жесткость. Кальций яв-

ляется одним из основных структурных компонентов костей человека и животных. Он понижает возбуждение нервной системы и мышечной ткани, участвует в процессе свертывания крови.

Соединения кальция и бария входят в состав многих фармацевтических препаратов. Сульфат кальция (гипс) применяют в хирургии для наложения повязок и при изготовлении зубных порошков. Хлорид кальция и глюконат кальция используют при аллергических заболеваниях. Сульфат бария применяется при рентгеноскопии желудка и кишечника как контрастное средство (BaSO_4 не пропускает рентгеновские лучи).

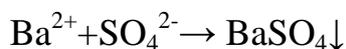
Частные реакции катионов третьей аналитической группы

Реакции катиона бария Ba^{2+}

1. *Реакция окрашивания пламени.* Летучие соли бария окрашивают пламя газовой горелки в желто-зеленый цвет. Реакция является фармакопейной.

Выполнение реакции. Соль бария (лучше BaCl_2) смачивают хлороводородной кислотой и вносят в основание пламени на тонкой платиновой проволоке или на грифеле, а затем переводят в зону пламени с наивысшей температурой.

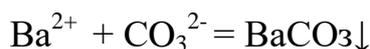
2. *Разбавленная серная кислота H_2SO_4* и растворимые сульфаты выделяют даже из очень разбавленных растворов осадок сульфата бария:



Осадок не растворяется в кислотах и щелочах. Реакция является фармакопейной.

Выполнение реакции. К 1 капле раствора соли бария добавляют 1 каплю разбавленной серной кислоты.

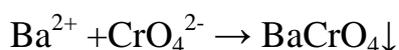
3. *Карбонат аммония $(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$* или другой растворимый карбонат с солями бария дает белый осадок карбоната бария:



Осадок растворим в разбавленных минеральных кислотах и в уксусной кислоте (но не в серной, так как в этом случае образуется нерастворимый сульфат бария). Осаждение следует вести в слабощелочной среде, лучше в аммиачной.

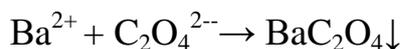
Выполнение реакции. В пробирку помещают 2 капли раствора $BaCl_2$ или $Ba(NO_3)_2$, добавляют 1 каплю разбавленного раствора аммиака и 2 капли раствора карбоната аммония.

4. Хромат калия K_2CrO_4 или натрия Na_2CrO_4 осаждает из нейтральных или уксуснокислых растворов бариевой соли хромат бария желтого цвета:



Выполнение реакции. К 1 капле раствора бариевой соли добавляют 1 каплю раствора хромата калия.

5. Оксалат аммония $(NH_4)_2C_2O_4$ образует с солями бария белый осадок, растворимый в хлороводородной и азотной кислотах, а в уксусной кислоте, только при кипячении:



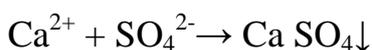
Выполнение реакции. К 2 каплям раствора соли бария добавляют 2 капли раствора оксалата аммония.

Реакции катиона кальция Ca^{2+}

1. *Реакция окрашивания пламени.* Летучие соли кальция окрашивают бесцветное газовое пламя в кирпично-красный цвет. Реакция является фармакопейной.

Выполнение реакции. Реакция выполняется так же, как описано для катиона бария.

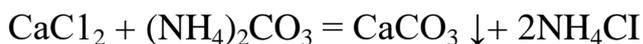
2. *Разбавленная серная кислота H_2SO_4* образует с ионом кальция белый осадок сульфата кальция:



Вследствие достаточно высокой растворимости сульфата кальция (2 г/л) осаждение возможно только из достаточно концентрированных растворов солей кальция. Более полное осаждение сульфата происходит при добавлении к раствору этилового спирта.

Выполнение реакции. К 3 каплям раствора соли кальция добавляют 3-4 капли разбавленной серной кислоты. К помутневшему раствору приливают 8-10 капель этилового спирта. Наблюдают выделение осадка.

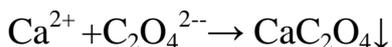
3. Карбонат аммония $(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$ осаждает карбонат кальция в виде осадка белого цвета:



Для полного осаждения кальция необходим достаточный избыток осадителя. Осадок растворим в разбавленных минеральных кислотах и в уксусной кислоте. Осаждение следует проводить в аммиачной среде.

Выполнение реакции. В пробирку помещают 2 капли раствора соли кальция, добавляют 1 каплю разбавленного раствора аммиака и 2 капли раствора карбоната аммония.

4. Оксалат аммония $(\text{NH}_4)_2\text{C}_2\text{O}_4$ дает на холоду в нейтральных или слабощелочных растворах белый мелкокристаллический осадок оксалата кальция:



Осадок нерастворим в уксусной кислоте, но легко растворим в минеральных кислотах. Реакцию с оксалатом аммония нельзя проводить в присутствии солей бария, так как ион Ba^{2+} образует с оксалатом аммония, белый осадок.

Это наиболее важная качественная реакция иона Ca^{2+} . Она является фармакопейной.

Выполнение реакции. К 2 каплям раствора хлорида кальция добавляют 2 капли раствора оксалата аммония.



Иглообразные кристаллы $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$

5. *Микрористаллоскопическая реакция.* Разбавленная серная кислота образует с солями кальция иглообразные кристаллы $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (рис. 2).

Выполнение реакции. На предметное стекло помещают 1 каплю раствора соли кальция и рядом 1 каплю разбавленной серной кислоты. Соединяют стеклянной палочкой обе капли и слегка подсушивают (но не высушивают досуха!) над огнем до появления каемки по краям капли. Образующиеся кристаллы рассматривают под микроскопом.

Хода анализа смеси катионов третьей аналитической группы

Анализ смеси катионов третьей группы

а) Испытание на присутствие ионов Ba^{2+} . Первое испытание проводится на присутствие ионов Ba^{2+} , так как эти ионы мешают открытию кальция. Для этого 5 капель испытуемого раствора помещают в пробирку и нагревают на кипящей водяной бане. Прибавляют 2 капли раствора хромата калия. Выпадение

желтого осадка указывает на присутствие ионов бария. В случае выпадения осадка добавляют по каплям раствор хромата до тех пор, пока раствор над осадком не окрасится в ярко-желтый цвет. Нагревают в течение 2-3 мин на водяной бане и центрифугируют. Прозрачный раствор отбирают и определяют в нем ионы кальция.

б) Испытание на присутствие ионов Ca^{2+} . К 3 каплям центрифугата, полученного после отделения бария, добавляют 2-3 капли оксалата аммония. Если присутствуют ионы Ca^{2+} , то выпадает белый осадок оксалата кальция.

Ход анализа катионов третьей аналитической группы в систематическом ходе анализа смеси катионов нескольких групп

В систематическом ходе анализа смеси катионов всех групп катионы третьей группы осаждают серной кислотой после осаждения катионов второй группы. При этом надо учитывать, что в осадке, кроме сульфатов третьей группы, будет находиться сульфат свинца, а кальций будет осажден не полностью. Для уменьшения растворимости сульфата кальция к раствору перед осаждением серной кислотой рекомендуется добавлять равный объем этилового спирта.

Осаждение катионов третьей группы: 1 мл центрифугата после отделения второй группы помещают в центрифужную пробирку, добавляют 1 мл 96% этилового спирта и по каплям при помешивании 2 н H_2SO_4 до прекращения выделения осадка. Дают осадку осесть и проверяют на полноту осаждения. Раствор с осадком нагревают на водяной бане 5-6 мин и затем центрифугируют. Прозрачный центрифугат отделяют. В нем могут находиться катионы первой, четвертой, пятой и шестой аналитических групп. Осадок промывают 2 раза дистиллированной водой, в которую добавлено несколько капель разбавленной серной кислоты.

Отделение ионов свинца. К осадку добавляют 10% раствор NaOH , перемешивают и нагревают на водяной бане 10-15 мин. При этом сульфат свинца переходит в раствор. Отделяют осадок от раствора. Центрифугат, содержащий $[\text{Pb}(\text{OH})_4]^{2-}$, подкисляют раствором CH_3COOH до кислой реакции (проверка по лакмусу).

Испытание на присутствие ионов Pb^{2+} . К 2-3 каплям подкисленного центрифугата добавляют 2-3 капли хромата калия. Выпадение желтого осадка указывает на присутствие свинца. Если Pb^{2+} обнаружен, повторяют обработку осадка сульфатов раствором NaOH до тех пор, пока раствор над осадком не перестанет давать положительную реакцию на ионы свинца с раствором K_2CrO_4 .

Переведение сульфатов третьей группы в карбонаты. В осадке после обработки щелочью могут быть только сульфаты бария и кальция. К осадку добавляют насыщенный раствор Na_2CO_3 и нагревают при перемешивании. Центрифугируют, центрифугат отделяют и отбрасывают. Осадок обрабатывают новой порцией карбоната натрия. Обработку повторяют несколько раз до полного перевода сульфатов в карбонаты.

К осадку после многократной обработки карбонатом натрия добавляют 8-10 капель 2 н. CH_3COOH и нагревают при перемешивании. Осадок должен раствориться полностью. Если осадок растворился не полностью, его отделяют, уксуснокислый центрифугат сохраняют. Осадок снова 2-3 раза обрабатывают карбонатом натрия, отбрасывая центрифугат после обработки. Осадок растворяют в 2 н. CH_3COOH и этот раствор присоединяют к первому уксуснокислому раствору. В растворе будут находиться ионы Ba^{2+} и Ca^{2+} .

Вопросы и задания для самостоятельной работы студентов

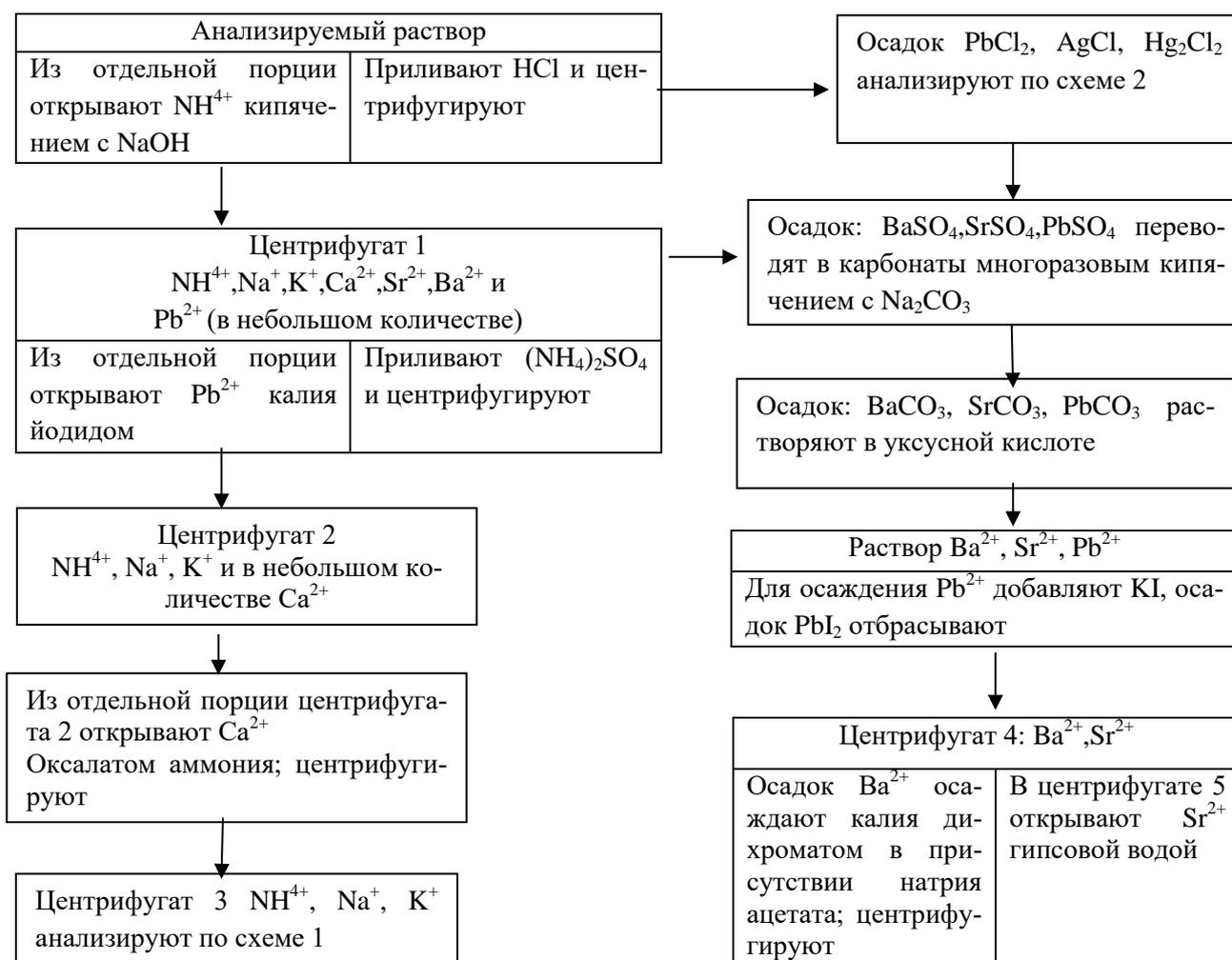
1. Какими реакциями обнаруживают Ca^{2+} , Sr^{2+} , Ba^{2+} ?
2. Как обнаружить при совместном присутствии Ca^{2+} , Sr^{2+} , Ba^{2+} ?
3. Можно ли обнаружить Ba^{2+} в присутствии Ca^{2+} Sr^{2+} реакцией с серной кислотой, с $K_2Cr_2O_7$?
4. Выпадет ли осадок бария сульфата при сливании равных объемов миллимолярных растворов бария хлорида и серной кислоты? $K_s(BaSO_4) = 1,1 \cdot 10^{-10}$.

ТЕМА: Систематический анализ смеси катионов I-III аналитических групп

Цель: Ознакомить студентов с проведением систематического анализа смеси катионов I-III аналитических групп и подготовить к самостоятельному выполнению систематического анализа смесей катионов.

Задачи: Приобретение студентами умений и навыков по выполнению систематического анализа смесей катионов I - III аналитических групп.

Систематический ход анализа смеси катионов I - III групп



Вопросы и задания для самостоятельной работы студентов

Тесты:

1. К слабым электролитам относятся;

- а) H_3PO_4 ;
- б) HCl ;
- в) H_2SO_4 .

2. Гидролиз солей, образованных сильным основанием и слабой кислотой имеет:

- а) рН, равное 7;
- б) рН, больше 7;
- в) рН, меньше 7.

3. К факторам, усиливающим гидролиз солей относят:

- а) рН раствора;
- б) Константа диссоциации соли;
- в) Температура.

4. Металлические «корольки» получают:

- а) При прокаливании анализируемых минералов на древесном угле с помощью паяльной трубки;
- б) Сплавлением исследуемого вещества с гидрофосфатом аммония;
- в) Методом растирания.

5. Для титрования слабой кислоты сильным основанием используют индикаторы:

- а) Метиловый оранжевый и метиловый красный;
- б) Фенолфталеин;
- в) Хромоген черный;

6. Для практически полного осаждения иона достаточно:

- а) Полуторного избытка осадителя;
- б) Большой избыток осадителя;
- в) Зависит от количества реагирующих веществ.

7. Для отделения мелкокристаллических осадков используют:

- а) с черной (красной) лентой;
- б) с синей лентой;
- в) с белой лентой фильтровальную бумагу.

8. Катионы алюминия можно обнаружить действием:

- а) Гидроксида аммония;
- б) Сухим путем или действием нитрата кобальта;
- в) Ацетата натрия.

9. Групповым реагентом первой аналитической группы является:

- а) Сульфат бария;
- б) Хлорид бария;
- в) Нитрат серебра.

10. С увеличением ионной силы раствора, коэффициенты активности

ионов:

- а) Увеличивается;
- б) Уменьшается;
- в) Не изменяется.

11. При анализе смеси катионов катионы калия и натрия обнаруживают:

- а) После обнаружения катионов третьей аналитической группы;
- б) В первую очередь;
- в) В последнюю очередь.

12. Амфотерные гидроксиды в химическом анализе применяют:

- а) Для образования осадков;
- б) Для обнаружения отдельных катионов;
- в) Для разделения смеси ионов.

13. При концентрации гидроксид ионов 0,008 моль/л рН равен:

- а) 9,3;
- б) 10,2;
- в) 11,9.

14. Молярная масса эквивалента – это:

- а) Масса одного моля эквивалента этого вещества равна произведению факторов эквивалентности на мольную массу вещества;
- б) Масса одного моля эквивалента этого вещества равна произведению факторов эквивалентности на мольную массу и концентрацию вещества;
- в) число, обозначающее, какая доля реальной частицы вещества эквивалента одному иону водорода.

15. Элемент с электронной конфигурацией внешнего электронного уровня атома $3s^23p^3$:

- а) Азот;
- б) Фосфор;
- в) Кислород;

ТЕМА: Анализ катионов четвертой аналитической группы



Материалы и оборудование: методические указания; таблица растворимости; химическая посуда: стаканы, пипетки, спиртовки, пробирки, водяные бани, электроплитки; реактивы, необходимые для проведения лабораторной работы.

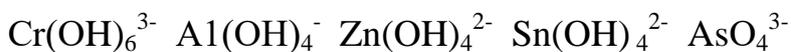
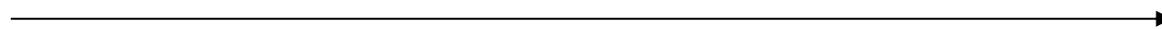
Цель: Ознакомить студентов с характерными реакциями катионов IV аналитической группы. Подготовить студентов к самостоятельному выполнению систематического анализа смеси катионов четвертой аналитической группы.

Задачи: Приобретение студентами умений и навыков по выполнению характерных аналитических реакций на катионы IV аналитической группы, а также по проведению систематического анализа катионов данной группы.

К четвертой группе катионов относятся ионы Al^{3+} , Zn^{2+} , As^{3+} , As^{5+} . Соединения мышьяка (III) обычно находятся в виде арсенитов (ион AsO_3^{3-}), а мышьяка (V) – в виде арсенатов (ион AsO_4^{3-}). Но в сильноокислой среде образуются соли As (III) и As (V). Хорошо растворимы в воде сульфаты, нитраты, хлориды, бромиды и иодиды алюминия, цинка. Ионы Al^{3+} , Zn^{2+} бесцветны.

Кислотные и основные свойства этих остатков у элементов, составляющих группу амфотерных гидроксидов, изменяются в следующем порядке:

увеличение кислотных свойств



увеличение основных свойств

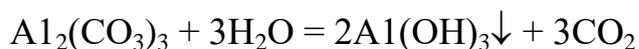
Таким образом, при действии любых щелочей на растворы солей металлов, составляющих катионы этой группы, образующиеся осадки в избытке едкой щелочи легко растворяются. Подобным свойством обладают только указанные катионы (а также катионы свинца и, в значительной степени, сурьмы). Поэтому избыток едкой щелочи, дающий возможность отделить катионы алюминия, хрома, цинка, олова и мышьяка от катионов остальных аналитических групп (кроме первой и, частично, третьей), является типичным групповым реактивом на эти катионы.

Второй характерной особенностью катионов этой группы является то, что почти все их соли в той или иной степени подвергаются гидролизу. Наиболее полному гидролизу подвергаются соли мышьяка и олова. Поэтому олово и мышьяк в форме катионов могут находиться только в кислых растворах (главным образом, солянокислых). В нейтральных же растворах олово переходит в осадок соответствующих гидроксидов, а мышьяк - в форму кислотного остатка AsO_3^{3-} или, соответственно, AsO_4^{3-} :



Все соли хрома, алюминия и цинка также, в известной степени подвергаются гидролизу: водные растворы их хлоридов в той или иной мере являются

кислыми, а их карбонаты под действием воды образуют соответствующие гидроксиды или (в случае цинка) переходят в основные соли:



На каждый из катионов четвертой группы имеются или специфические реакции, или довольно характерные реакции из общепроаналитических. Из всех этих катионов практически наиболее трудными для обнаружения представляются катионы алюминия.

Гидроксиды катионов четвертой группы труднорастворимы и являются слабыми электролитами. Кроме того, они обладают амфотерными свойствами. Это свойство гидроксидов используется в систематическом ходе анализа.

Групповым реактивом является NaOH в избытке. Гидроксиды алюминия, и цинка растворяются в избытке щелочи и при действии группового реактива переходят в раствор в виде соединений $\text{Na}_2[\text{Zn}(\text{OH})_4]$, $\text{Na}[\text{Al}(\text{OH})_4]$

Так как гидроксиды катионов четвертой аналитической группы являются очень слабыми основаниями, соли этих катионов в водных растворах сильно гидролизуются. Соли очень слабых кислот, например сульфиды, карбонаты, цианиды алюминия, подвергаются необратимому гидролизу и не могут существовать в водном растворе.

Ионы Al^{3+} и Zn^{2+} обладают способностью к комплексообразованию.

Для соединений мышьяка характерна склонность к окислительно-восстановительным реакциям, что используется при анализе.

Соединения катионов четвертой группы входят в состав многих лекарственных препаратов. Гидроксид алюминия $\text{Al}(\text{OH})_3$ обладает адсорбирующими свойствами и поэтому применяется как наружное средство в присыпках и как внутреннее при отравлениях. Его также применяют при заболеваниях желудочно-кишечного тракта. Квасцы $\text{KAl}(\text{SO}_4)_2$ применяют как кровоостанавли-

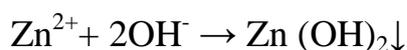
вающее средство и для прижиганий. Сульфат цинка $ZnSO_4$ применяют в виде глазных капель, а оксид цинка ZnO входит в состав многих мазей для лечения кожных заболеваний. Соединения мышьяка (III) и мышьяка (V) входят в состав многих лекарственных препаратов, а оксид мышьяка (III) применяется в зубо-врачебной практике.

Ход работы

Частные реакции катионов четвертой аналитической группы

Реакции катиона цинка Zn^{2+}

1. *Едкие щелочи* из раствора солей цинка выделяют белый студенистый осадок гидроксида цинка:

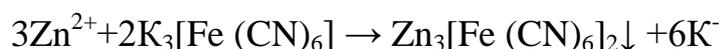


Гидроксид цинка обладает амфотерными свойствами и поэтому растворяется в разбавленных кислотах и в избытке щелочи:



Выполнение реакции. К 2 каплям раствора соли цинка добавляют сначала 1 каплю раствора щелочи, а затем его избыток. Наблюдают выпадение и последующее растворение осадка.

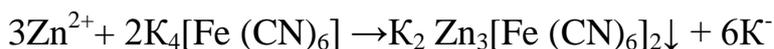
2. *Красная кровяная соль* $K_3[Fe(CN)_6]$ [гексацианоферрат (III) калия] с солями цинка дает коричневато-желтый осадок гексацианоферрата (III) цинка:



Осадок растворяется в хлороводородной кислоте и растворе аммиака.

Выполнение реакции. К 2 каплям раствора, соли цинка прибавляют 2 капли раствора красной кровяной соли.

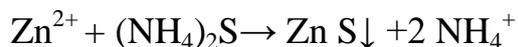
3. Желтая кровяная соль $K_4[Fe(CN)_6]$ [гексациано-феррат (II) калия] реагирует с солями цинка с образованием белого осадка гексацианоферрата (II) цинка-калия:



Реакция является фармакопейной.

Выполнение реакции. К 2 каплям раствора соли цинка прибавляют 2 капли раствора желтой кровяной соли и нагревают.

4. Сульфид аммония $((NH_4)_2S)$ или натрия осаждает из нейтральных растворов ион цинка в виде белого аморфного сульфида цинка:

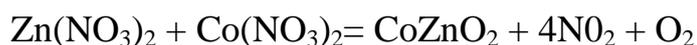


Реакция является фармакопейной.

Выполнение реакции. К 2 каплям раствора соли цинка добавляют 2 капли раствора сульфида аммония или натрия.

5. Реакция сухим путем.

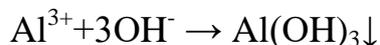
Кусочек фильтровальной бумаги, смоченной раствором соли цинка и раствором нитрата кобальта (II), при сжигании дает золу, окрашенную в зеленый цвет цинкатом кобальта (зелень Ринмана). При этом происходит реакция:



Выполнение реакции. Небольшой кусочек фильтровальной бумаги смочить 1-2 каплями соли цинка. Затем смачивают бумажку одной каплей разбавленного раствора $Co(NO_3)_2$. Дают бумажке высохнуть и сжигают ее в маленькой фарфоровой чашке. Наблюдают цвет полученной золы.

Реакции катиона алюминия Al^{3+}

1. *Едкие щелочи* с солями алюминия образуют белый осадок гидроксила алюминия:



Вследствие амфотерного характера гидроксида алюминия осадок растворяется в разбавленных кислотах и в избытке щелочи, образуя комплексную гидроксо соль



Выполнение реакции. К 2 каплям раствора соли алюминия прибавляют сначала 1 каплю раствора щелочи, а затем избыток ее. Наблюдают выпадение осадка гидроксида алюминия и последующее его растворение.

2. *Сухой хлорид аммония NH_4Cl* выделяет из гидроксо соли алюминия гидроксид алюминия:



Выполнение реакции. К 2 каплям раствора соли алюминия добавляют избыток раствора щелочи до растворения выпавшего осадка гидроксида. К полученному раствору добавляют сухой хлорид аммония. Пробирку несколько раз встряхивают, нагревают на водяной бане и наблюдают выпадение осадка.

3. *Сульфид аммония $(NH_4)_2S$* из растворов солей алюминия выделяет белый осадок гидроксида алюминия:



Выполнение реакции. К 2 каплям раствора соли алюминия прибавляют 2 капли раствора сульфида аммония. Наблюдают выпадение осадка.

4. *Ализарин 1,2-диоксиантрахион* образует с гидроксидом алюминия ярко-красное соединение, так называемый «алюминиевый лак».

Это одна из наиболее чувствительных реакций на ион Al^{3+} . Ионы Zn^{2+} мешают проведению этой реакции. Эту реакцию можно проводить полумикрометодом или капельным методом.

Выполнение реакции. В пробирку помещают 3 капли соли алюминия и добавляют раствор аммиака до слабощелочной среды [образование $Al(OH)_3$]. Нагревают реакционную смесь и добавляют к ней 4-5 капель раствора ализарина. Осадок $Al(OH)_3$ оказывается при этом окрашенным в ярко-красный цвет.

Выполнение реакции капельным методом.

На кусочек фильтровальной бумаги наносят каплю раствора соли алюминия и ждут, пока жидкость впитается. После этого держат бумагу 1-2 мин над горлышком открытой капельницы с концентрированным раствором аммиака. Пятно смачивают раствором ализарина, снова обрабатывают парами аммиака. Образуется ярко-красное окрашивание – признак наличия Al^{3+} .

5. *Получение «тенаровой сини».* Разбавленный раствор нитрата кобальта (II) образует с солями алюминия при сжигании золу синего цвета вследствие образования алюмината кобальта:



Выполнение реакции. Полоску фильтровальной бумаги смачивают раствором сульфата алюминия к двумя каплями раствора нитрата кобальта (II). Бумажку сжигают в маленькой фарфоровой чашке. Наблюдают цвет полученной золы.

Анализ смеси катионов четвертой аналитической группы

К 1 мл раствора, содержащего катионы четвертой группы, добавляют маленькими порциями при помешивании 10% раствор NaOH до полного раство-

рения выпавшего осадка. При этом образовавшиеся вначале гидроксиды $\text{Al}(\text{OH})_3$, $\text{Zn}(\text{OH})_2$ растворяются с образованием соответствующих солей $\text{Na}[\text{Al}(\text{OH})_4]$ и $\text{Na}_2[\text{Zn}(\text{OH})_4]$.

Определение алюминия. К полученному раствору добавляют при перемешивании сухой хлорид аммония до появления запаха аммиака и нагревают. Образующийся белый осадок содержит $\text{Al}(\text{OH})_3$. В растворе останутся $[\text{Zn}(\text{NH}_3)_4]^{2+}$. Центрифугируют, отделяют осадок от раствора.

Проверочная реакция на алюминий. Осадок промывают разбавленным раствором аммиака и растворяют в хлороводородной кислоте (1 :3). К трем каплям раствора добавляют раствор аммиака до слабощелочной среды, нагревают и добавляют 5 капель раствора ализарина. В присутствии алюминия образуется ализариновый лак красного цвета.

Анализ раствора после отделения алюминия.

Обнаружение цинка. К 3-4 каплям раствора после удаления алюминия добавляют 5-6 капель раствора Na_2S . Выпадение белого осадка ZnS свидетельствует о присутствии ионов цинка.

Вопросы и задания для самостоятельной работы студентов

1. Какими реакциями обнаруживают Al^{3+} , Cr^{3+} , Zn^{2+} , Sn^{2+} , As^{3+} ?
2. Почему при действии сульфида аммония на растворы солей алюминия и хрома (III) образуются осадки $\text{Al}(\text{OH})_3$ и $\text{Cr}(\text{OH})_3$?
3. Предложите схему систематического анализа смеси катионов: Al^{3+} , Cr^{3+} , Zn^{2+} , Sn^{2+} .

Задача 1. Вычислить произведение растворимости соли, если в 1 л воды растворяется 0,000174 г роданида серебра.

Задача 2. Какая из двух сравниваемых солей более растворима и во сколько раз:

1. Сульфат бария, сульфат свинца.
2. Хлорид серебра, бромид серебра.
3. Сульфат свинца, фторид свинца.

ТЕМА: Анализ катионов пятой аналитической группы
(Fe^{2+} , Fe^{3+} , Mn^{2+} , Bi^{3+} , Mg^{2+})

Материалы и оборудование: методические указания; таблица растворимости; химическая посуда: стаканы, пипетки, спиртовки, пробирки, водяные бани, электроплитки; реактивы, необходимые для проведения лабораторной работы.

Цель: Ознакомить студентов с характерными и специфическими реакциями катионов V аналитической группы. Подготовить студентов к самостоятельному выполнению систематического анализа смеси катионов пятой аналитической группы.

Задачи: Приобретение студентами умений и навыков по выполнению характерных и специфических реакций на катионы V аналитической группы, а также по проведению систематического анализа катионов данной группы.

К пятой аналитической группе катионов относятся ионы Fe^{2+} , Fe^{3+} , Mn^{2+} , Mg^{2+} . Ионы Mn^{2+} и Mg^{2+} в растворе бесцветны, ионы Fe^{2+} бледно-зеленые, а ионы Fe^{3+} желтые. Нитраты, сульфаты и хлориды катионов пятой группы хорошо растворимы в воде. Гидроксиды катионов этой группы – слабые трудно растворимые электролиты. Они не растворяются в избытке щелочи и растворе аммиака, чем отличаются от гидроксидов четвертой и, шестой групп. Групповым реактивом на пятую аналитическую группу является NaOH.

Все соли катионов пятой аналитической группы подвергаются гидролизу, особенно соли железа (III). Это свойство используется для открытия этих катионов.

Ионы Fe^{2+} и Fe^{3+} легко образуют комплексные соединения. Это свойство широко используется не только для открытия, но и для маскировки ионов Fe^{3+} . Например, при анализе смеси нескольких групп ионы Fe^{3+} связываются в бесцветные комплексные оксалаты или тартраты.

Элементы пятой аналитической группы имеют переменную степень окисления (кроме магния), и поэтому для них характерны окислительно-

восстановительные реакции. Это свойство используется для открытия ионов Mn^{2+} (окисление до фиолетового иона MnO_4^-)

Свежеосажденные сульфиды и гидроксиды аморфны и способны довольно легко переходить в коллоидное состояние. Это происходит в том случае, когда при определенных условиях рост частиц труднорастворимого соединения задерживается и образуются так называемые коллоидные частицы. Кроме того, на поверхности коллоидных частиц адсорбируются находящиеся в растворе ионы и частицы оказываются заряженными. Это препятствует объединению коллоидных частиц в более крупные, так как одинаково заряженные частицы отталкиваются. Таким образом, труднорастворимое соединение не выпадает в осадок, а образует коллоидный раствор, занимающий промежуточное положение между грубыми суспензиями (взвесями) и истинными растворами.

Если в коллоидный раствор добавить избыток какого-либо электролита, в окружающем коллоидную частицу слое оказывается избыток ионов, нейтрализующих заряд частицы. Снятие зарядов уничтожает препятствие для столкновения и слипания частиц в более крупные. Происходит процесс коагуляции: образующиеся крупные частицы уже не могут удерживаться во взвешенном состоянии и начинают быстро оседать. Коагуляции также способствует повышение температуры.

Склонность некоторых сульфидов и гидроксидов образовывать коллоидные растворы усложняет анализ, так как коллоидные частицы не могут быть отделены центрифугированием. Поэтому осаждение необходимо вести в условиях, способствующих разрушению коллоидных систем, т. е. при нагревании раствора и прибавлении к нему электролита. При промывании таких осадков надо применять горячую воду с небольшим количеством электролита (обычно добавляют хлорид или нитрат аммония). Если этого не сделать, то при промывании водой электролит с осадка полностью удаляется и частицы осадка вновь образуют коллоидный раствор.

Железо, марганец и магний относятся к элементам, необходимым для жизнедеятельности организма человека. Железо входит в состав гемоглобина и

ряда ферментов. Большая часть железа содержится в гемоглобине эритроцитов, часть находится в печени в соединении с белком. Марганец участвует в обмене углеводов. Количество магния в природной воде определяет ее жесткость. Соли магния необходимы для питания растений, так как магний входит в состав хлорофилла. Магний содержится в теле человека, в основном в костной ткани, и, кроме того, регулирует работу сердца.

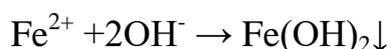
В медицине нашел применение перманганат калия KMnO_4 , раствор которого используется как антисептическое средство. Препараты железа применяют при понижении количества гемоглобина в крови (анемии). Соединения магния употребляются как желудочные средства. Так, сульфат магния используется в качестве слабительного.

Ход работы

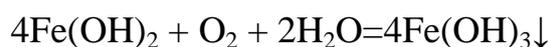
Частные реакции на катионы пятой аналитической группы

Реакции катиона железа (II) Fe^{2+}

1. *Едкие щелочи* количественно осаждают гидроксид железа (II) бледно-зеленого цвета:



Осадок на воздухе быстро бурет вследствие окисления; до гидроксида железа (III):



Выполнение реакции. К 2 каплям раствора сульфата железа (II) прибавляют 2 капли раствора щелочи. Наблюдают изменение окраски при стоянии.

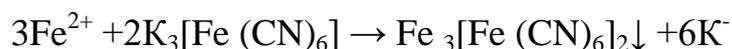
2. *Раствор аммиака* осаждает бледно-зеленый осадок гидроксида железа (II):



Осаждение неполное. В присутствии достаточного количества аммонийных солей осаждения не происходит. Однако при стоянии образуется быстро увеличивающаяся муть, так как $\text{Fe}(\text{OH})_2$ окисляется кислородом воздуха.

Выполнение реакции. К 3 каплям раствора сульфата железа (II) добавляют по каплям концентрированный раствор аммиака. При встряхивании наблюдают увеличение осадка и изменение его цвета.

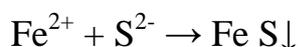
3. *Гексацианоферрат (III) калия* (красная кровяная соль) $\text{K}_3[\text{Fe}(\text{CN})_6]$ выделяет темно-синий осадок турнбулевой сини:



Осадок практически нерастворим в кислотах, но разлагается щелочами. Это самая чувствительная реакция на соли железа (II). Для подавления гидролиза солей железа реакцию проводят в кислой среде. Избытка реактива следует избегать, так как его желтая окраска придает осадку зеленоватый оттенок. Реакция является фармакопейной.

Выполнение реакции. 2 капли раствора сульфата железа (II) подкисляют 1 каплей разбавленной серной кислоты и добавляют 1 каплю раствора красной кровяной соли.

4. *Сульфид аммония* $(\text{NH}_4)_2\text{S}$ количественно осаждает железо (II) в виде сульфида железа (II) черного цвета:



Осадок растворяется в кислотах. Реакция является фармакопейной.

Выполнение реакции. В пробирку помещают 2 капли раствора сульфата железа (II) и 2 капли раствора сульфида аммония.

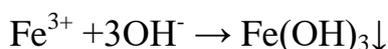
5. *Перманганат калия* $KMnO_4$ и другие окислители окисляют ионы Fe^{2+} в Fe^{3+} . Реакция идет по уравнению:



Выполнение реакции. К 3 каплям раствора $FeSO_4$ добавляют 2 капли серной кислоты (1:8) и 2-3 капли 1 н. раствора $KMnO_4$ и перемешивают. Наблюдают обесцвечивание раствора перманганата калия. Образовавшиеся ионы Fe^{3+} можно обнаружить при помощи роданида калия (см. ниже).

Реакции катиона железа (III) Fe^{3+}

1. *Едкие щелочи* и аммиак выделяют бурый студенистый осадок гидроксида железа (III):



Гидроксид железа (III) растворяется в кислотах, но не растворяется в избытке щелочей.

Выполнение реакции. К 2 каплям раствора хлорида железа (III) добавляют 2 капли раствора щелочи.

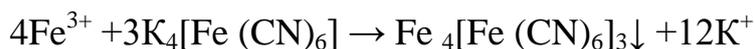
2. *Роданид калия* $KSCN$ дает с раствором соли железа (III) в слабокислой среде кроваво-красное окрашивание вследствие образования железороданистых комплексов. Реакция применяется для качественного и количественного определения Fe (III), упрощенное уравнение:



Реакция обратима, поэтому для повышения ее чувствительности реактив должен быть взят в избытке.

Выполнение реакции. В пробирку помещают 1 каплю раствора хлорида железа (III) и 2 капли раствора роданида калия.

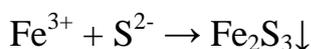
3. *Гексацианоферрат калия (II) $K_4[Fe(CN)_6]$* (желтая кровавая соль) осаждает из нейтральных или кислых растворов солей железа (III) берлинскую лазурь – осадок интенсивного синего цвета:



В кислотах осадок заметно не растворяется, щелочи его разлагают. Реакция очень чувствительна и поэтому обычно применяется для определения иона Fe^{3+} в анализируемых растворах.

Выполнение реакции. К 2 каплям раствора хлорида железа (III) добавляют 1 каплю раствора желтой кровавой соли.

4. *Сульфид аммония* прибавленный, к раствору соли железа (III), даёт черный осадок сульфида железа (III):



Этот осадок растворяется в кислотах.

Выполнение реакции. В пробирку помещают 2 капли раствора хлорида железа $FeCl_3$, затем 2 капли раствора сульфида аммония.

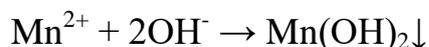
5. *Иодид калия* или натрия окисляется солями железа (III) в кислой среде до свободного йода:



Выполнение реакции. На фильтровальную бумагу наносят последовательно по одной капле растворов $FeCl_3$, HCl и KI . Наблюдают появление бурого пятна. При добавлении 1 капли крахмала пятно становится темно-синим.

Реакции катиона марганца (II) Mn^{2+}

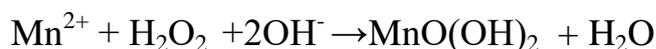
1. *Едкие щелочи* с солями марганца (II) дают белый осадок гидроксида марганца (II):



Осадок быстро бурет на воздухе вследствие окисления кислородом воздуха до соединения $Mn(IV)$.

Выполнение реакции. К 2 каплям раствора соли марганца добавляют 2 капли раствора щелочи. Наблюдают изменение окраски осадка при стоянии.

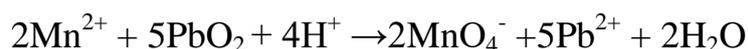
2. *Пероксид (перекись) водорода H_2O_2* в присутствии щелочей окисляет соли марганца (II) до темно-бурого соединения марганца (IV) $MnO(OH)_2$:



Бромная вода оказывает такое же действие. В отличие от $Mn(OH)_2$ осадок $MnO(OH)_2$ не растворяется в разбавленной серной кислоте.

Выполнение реакции. К 2 каплям раствора соли марганца добавляют 4 капли раствора щелочи и 2 капли раствора H_2O_2 .

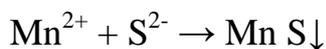
3. *Диоксид свинца PbO_2* в присутствии концентрированной азотной кислоты при нагревании окисляет Mn^{2+} до MnO_4^- с образованием марганцевой кислоты малинового цвета:



Эта реакция дает отрицательный результат в присутствии восстановителей, например хлороводородной кислоты и ее солей, так как они взаимодействуют с диоксидом свинца, а также с образовавшейся марганцевой кислотой. При больших количествах марганца эта реакция не удастся, так как избыток

ионов Mn^{2+} восстанавливает образующуюся марганцевую кислоту H_2MnO_4 до $MnO(OH)_2$ и вместо малиновой окраски появляется бурый осадок.

4. Сульфид аммония $(NH_4)_2S$ осаждает из раствора солей марганца сульфид марганца (II), окрашенный в телесный цвет:

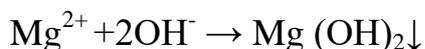


Осадок легко растворяется в разбавленных минеральных кислотах и даже в уксусной кислоте.

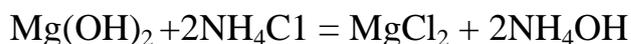
Выполнение реакции. В пробирку помещают 2 капли раствора соли марганца (II) и добавляют 2 капли раствора сульфида аммония.

Реакции катиона магния Mg^{2+}

1. Сильные основания, такие как гидроксиды натрия, калия осаждают белый студенистый осадок гидроксида магния:

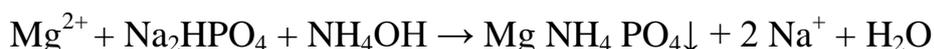


В присутствии аммонийных солей осаждение не может быть полным. При высокой концентрации солей аммония осадок $Mg(OH)_2$ может совсем не образоваться, так как $Mg(OH)_2$ растворяется в избытке аммонийных солей:



Выполнение реакции. К 2 каплям раствора соли магния добавляют 2 капли раствора щелочи.

2. Гидрофосфат натрия Na_2HPO_4 является характерным реактивом на ион магния. В растворах, содержащих хлорид аммония, в присутствии аммиака образуется белый кристаллический осадок аммоний-магниевый фосфата:



Эта реакция – важнейшая качественная реакция на ион Mg^{2+} – является фармакопейной. Реакцию нельзя проводить в присутствии остальных катионов пятой группы.

Выполнение реакции. В пробирку помещают 2 капли раствора хлорида магния, 2 капли аммиака и раствора хлорида аммония до полного растворения осадка $Mg(OH)_2$. Затем к полученному раствору добавляют 1-2 капли раствора гидрофосфата натрия.

Гидрофосфат натрия является хорошим реактивом для микрокристаллоскопической реакции. На предметное стекло помещают по одной капле растворов соли магния, аммиака и хлорида аммония. Смешивают эти капли. Рядом с этой смесью помещают 1 каплю раствора Na_2HPO_4 и соединяют их стеклянной палочкой, потирая по стеклу. Смесью слегка подсушивают над огнем и охлаждают. Выпавшие кристаллы рассматривают под микроскопом.

Ход анализа смеси катионов пятой аналитической группы

Предварительные испытания. Так как открытию катионов Fe^{2+} и Fe^{3+} не мешают ни один из катионов пятой группы, испытание на присутствие этих ионов проводят из всей смеси до проведения разделения.

Испытание на присутствие железа (II). В пробирку помещают 2-3 капли испытуемого раствора и добавляют 1 каплю раствора красной кровяной соли $K_3[Fe(CN)_6]$. Выпадение осадка темно-синего цвета указывает на присутствие ионов железа (II).

Испытание на присутствие железа (III). В пробирку помещают 2 капли испытуемого раствора и добавляют 1 каплю раствора желтой кровяной соли $K_4[Fe(CN)_6]$. Выпадение темно-синего осадка указывает на присутствие ионов Fe^{3+} . Проверочное испытание. К 2 каплям испытуемого раствора добавляют 2 капли роданида калия $KSCN$. Появление красного окрашивания подтверждает присутствие солей железа (III).

Осаждение катионов пятой группы. 20 капель испытуемого раствора помещают в пробирку, добавляют 10% раствор $NaOH$ до щелочной реакции и еще 5

капель избытка, 5-6 капель пероксида водорода, перемешивают и нагревают на кипящей водяной бане до прекращения выделения газа. Центрифугируют и отделяют осадок от раствора. Центрифугат отбрасывают. Осадок, содержащий железо, марганец, магний в виде $\text{Fe}(\text{OH})_3$, $\text{MnO}(\text{OH})_2$, $\text{Mg}(\text{OH})_2$, промывают горячей водой, в которую добавляют несколько капель раствора нитрата аммония.

Отделение и определение магния. К осадку добавляют 5-6 капель 6 н. раствора хлорида аммония и тщательно размешивают стеклянной палочкой. При этом гидроксид магния переходит в раствор. Центрифугируют и отбирают прозрачный центрифугат.

Испытание на присутствие ионов Mg^{2+} . В пробирку помещают 4-5 капель полученного центрифугата, добавляют 3 капли раствора гидрофосфата натрия и 2 капли концентрированного раствора аммиака до появления запаха. Полученный раствор взбалтывают и слегка протирают стенки пробирки стеклянной палочкой. Выпадение белого кристаллического осадка указывает на присутствие ионов Mg^{2+} .

Исследование осадка. К осадку, оставшемуся после отделения магния, добавляют 10 капель 2 н. HNO_3 и тщательно перемешивают. При этом гидроксид железа растворяется, а в осадке остается $\text{MnO}(\text{OH})_2$. Центрифугируют и отделяют раствор от осадка. Темно-коричневый цвет осадка подтверждает присутствие марганца. Можно провести проверочное испытание на марганец.

Испытание на присутствие марганца. В чистую пробирку помещают немного PbO_2 и 3-4 капли концентрированной HNO_3 , нагревают смесь на водяной бане и вносят в нее на стеклянной палочке небольшое количество осадка. Вновь нагревают смесь около 10 мин на водяной бане и наблюдают окраску раствора после того, как осадок отстоится. Малиновый цвет раствора, обусловленный образованием HMnO_4 , подтверждает присутствие марганца.

Вопросы и задания для самостоятельной работы студентов

1. Как отделить а) Mg^{2+} от Mn^{2+} , б) Fe^{3+} от Bi^{3+} ?

2. Как обнаружить а) Mg^{2+} в присутствии Fe^{3+} , б) Mn^{2+} в присутствии Fe^{2+} ?

3. Предложите схему систематического анализа смеси катионов: Fe^{2+} , Fe^{3+} , Mn^{2+} .

4. Рассчитайте константу и степень гидролиза в 0,01 М растворе железа (II) хлорида; $K(II)Fe(OH)_2 = 1,3 \cdot 10^{-4}$.

ТЕМА: Анализ катионов шестой аналитической группы (Cu^{2+} , Hg^{2+} , Cd^{2+} , Co^{2+} и Ni^{2+})

Цель: Ознакомить студентов с характерными и специфическими реакциями катионов VI аналитической группы, а также с проведением систематического анализа смеси катионов VI группы. Подготовить студентов к самостоятельному выполнению систематического анализа смеси катионов VI аналитической группы.

Задачи: Приобретение студентами умений и навыков по выполнению характерных и специфических реакций на катионы VI аналитической группы, а также по проведению систематического анализа катионов данной группы.

Характеристика группы

К шестой аналитической группе катионов относятся катионы Cu^{2+} Hg^{2+} . Хлориды, сульфаты и нитраты этих катионов хорошо растворимы в воде. Растворы солей меди (II) окрашены в голубой цвет, Гидроксиды катионов этой группы являются труднорастворимыми слабыми электролитами. Гидроксиды $Cu(OH)_2$, $Hg(OH)_2$ неустойчивы и разлагаются на соответствующий оксид и воду: $Cu(OH)_2$ - при нагревании, а $Hg(OH)_2$ – при обычной температуре.

Соли катионов шестой аналитической группы подвергаются гидролизу в водных растворах. Для катионов этой группы характерны реакции комплексообразования. Групповым реактивом является раствор аммиака. С избытком аммиака образуются комплексные соединения: $[Cu(NH_3)_4]^{2+}$, $[Hg(NH_3)_4]^{2+}$ - растворимые в воде.

Медь, ртуть имеют переменную степень окисления, поэтому для них характерны окислительно-восстановительные реакции. Некоторые из этих реакций используются для открытия отдельных ионов. Например, ион Hg^{2+} открывают восстановлением до Hg (I) и за тем до свободной ртути.

Медь принадлежит к числу микроэлементов, т. е. элементов, очень малые количества, которых необходимы для нормальной жизнедеятельности живых организмов. Удобрения, содержащие медь, способствуют росту растений на некоторых малоплодородных почвах, повышают их устойчивость против засухи и холода. В человеческом организме медь обнаружена в составе эритроцитов. Она оказывает заметное влияние на повышение сопротивляемости организма к вредному воздействию некоторых факторов окружающей среды. Из солей катионов этой группы в фармации применяется хлорид ртути (II) (сулема) для дезинфекции белья и помещений.

Частные реакции катионов шестой аналитической группы

Реакции катиона ртути (II) Hg^{2+}

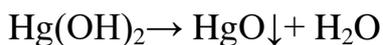
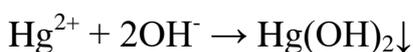
1. *Сероводород H_2S и растворимые сульфиды* осаждают из растворов солей ртути (II) черный осадок сульфида ртути:



Осадок нерастворим в кислотах, даже в концентрированной азотной кислоте, а растворим только в «царской водке» (смесь концентрированных HNO_3 и HCl). Реакция является фармакопейной.

Выполнение реакции. В пробирку помещают 2 капли раствора соли ртути (II) и добавляют 2 капли раствора Na_2S .

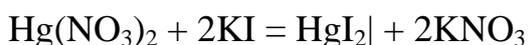
2. *Едкие щелочи* осаждают, из растворов солей ртути (II) желтый осадок оксида ртути:



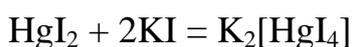
Осадок легко растворим в кислотах. Реакция является фармакопейной.

Выполнение реакции. К 2 каплям раствора соли ртути (II) добавляют 2 капли раствора щелочи.

3. *Иодид калия KI* с солями ртути (II) дает красный осадок иодида ртути (II):



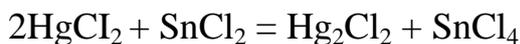
Осадок растворяется в избытке реактива с образованием бесцветной комплексной соли:



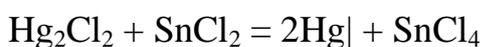
Реакция часто используется для обнаружения ионов Hg^{2+} , хотя ионы Si^{2+} мешают определению. Реакция фармакопейная.

Выполнение реакции. В пробирку помещают 2 капли раствора нитрата ртути (II), добавляют к нему сначала 2 капли раствора иодида калия, а затем избыток. Наблюдают выпадение и последующее растворение осадка.

4. *Хлорид олова (II) SnCl₂* восстанавливает соли ртути (II) до нерастворимого хлорида ртути (I) белого цвета (каломель):



Если реактив брать в избытке, то происходит дальнейшее восстановление ртути до металлической:



Этой реакцией пользуются для обнаружения ртути.

Выполнение реакции. К 2 каплям раствора соли ртути (II) добавляют сначала 1-2 капли, а затем 1 избыток раствора хлорида олова (II).

5. *Раствор аммиака* осаждает белый осадок хлорид-амида ртути (II):



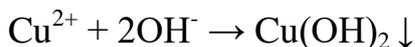
Осадок растворим в кислотах и большом избытке раствора аммиака:



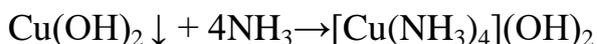
Выполнение реакции. К 2 каплям раствора хлорида ртути (II) прибавляют 2 капли раствора аммиака. Наблюдают выпадение осадка и его последующее растворение при прибавлении избытка реактива.

Реакции катиона меди (II) Cu^{2+}

1. *Едкие щелочи* из раствора солей меди (II) выделяют на холоду голубой осадок гидроксида меди (II):

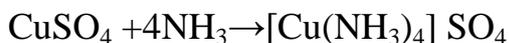


Осадок растворим при действии концентрированного раствора аммиака:



Выполнение реакции. К 2 каплям раствора соли меди (II) добавляют 2 капли раствора щелочи и наблюдают выпадение осадка.

2. *Водный раствор аммиака*, взятый в избытке, образует с солями меди (II) комплексное соединение синего цвета:

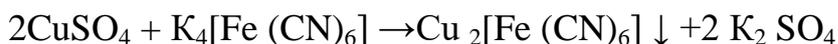


Реакция является наиболее характерной для иона Cu^{2+} и чаще всего применяется для его обнаружения.

Выполнение реакции.

К 2 каплям раствора соли меди (II) добавляют избыток раствора аммиака.

3. *Гексацианоферрат (II) калия* $\text{K}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6]$ (желтая кровавая соль) выделяет из нейтральных или слабокислых растворов солей меди (II) красно-бурый осадок гексацианоферрата (II) меди (II):



Осадок не растворяется в разбавленных кислотах, но растворяется в аммиаке.

Выполнение реакции. К 2 каплям раствора соли меди добавляют 2 капли раствора желтой кровавой соли и наблюдают выпадение осадка.

4. *Иодид калия* реагирует с солями меди (II) с выделением свободного йода и белого осадка иодида меди (I):



Выполнение реакции. К 2 каплям раствора хлорида ртути (II) прибавляют 2 капли раствора аммиака. Наблюдают выпадение осадка и его последующее растворение при прибавлении избытка реактива.

Анализ смеси катионов шестой аналитической группы

К 1 мл раствора смеси катионов шестой группы добавляют концентрированный раствор аммиака до щелочной реакции, 3-4 капли 6 н. раствора хлорида аммония и тщательно перемешивают.

Обнаружение меди. Синий цвет раствора указывает на присутствие ионов меди.

Осаждение меди и ртути. К 10 каплям аммиачного раствора прибавляют по каплям разбавленную серную кислоту до кислой реакции, затем постепенно, по одному, добавляют 3-4 кристаллика сухого тиосульфата натрия $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ и

нагревают. Образуется осадок Cu_2S , HgS и S . Центрифугируют, отделяют центрифугат от осадка.

В систематическом ходе анализа смеси катионов всех групп магний оказывается в растворе вместе с аммиакатами меди и ртути. После осаждения Cu_2S и HgS и отделения их в центрифугате окажется магний, где его можно обнаружить при помощи гидрофосфата натрия.

Вопросы и задания для самостоятельной работы студентов

1. Какие реакции характерны для Co^{2+} и Ni^{2+} ?

2. При помощи какой реакции можно обнаружить катион Hg^{2+} в присутствии катионов всех аналитических групп? Составьте соответствующие уравнения химической реакции.

3. При помощи какой реакции можно обнаружить катион Cd^{2+} в присутствии катионов всех аналитических групп? Составьте соответствующие уравнения химической реакции.

4. Предложите схему систематического анализа смеси катионов: Cu^{2+} , Ni^{2+} , Cd^{2+} .

5. Буферные растворы. Классификация буферных растворов. Механизм буферного действия. Расчет pH буферных растворов.

6. Задача: Как изменится pH формиатного буферного раствора, содержащего, 0,01 моль муравьиной кислоты и 0,02 моль натрия форми-0,005 моль азотной кислоты и б) 0,001 моль калия гидроксида? $\text{pK}_a(\text{НСООН}) = 3,7$.

7. Задача: Рассчитайте pH гидрофосфатного буферного раствора в одном литре которого содержится 0,01 моль NaH_2PO_4 и 0,005 моль Na_2HPO_4 . Как изменится pH раствора при добавлении к нему: а) 0,0001 моль HCl ; б) 0,0001 моль NaOH ? $\text{pK}_a(\text{H}_2\text{PO}_4) = 7,2$.

ТЕМА: Анализ смеси катионов IV-VI аналитических групп

Цель: Ознакомить студентов с проведением систематического анализа смеси катионов IV-VI аналитических групп и подготовить к самостоятельному выполнению систематического анализа смесей катионов.

Задачи: Приобретение студентами умений и навыков по выполнению систематического анализа смесей катионов IV - VI аналитических групп.

Систематический ход анализа смеси катионов IV - VI аналитических групп

Систематический ход открытия катионов групп щелочей основан на различном отношении их к растворам щелочей и аммиака. Следует иметь в виду, что в составе катионов четвертой, пятой и шестой групп имеется ряд таких катионов, которые могут быть отнесены к различным группам.

Так, например, гидроксид цинка обладает ярко выраженными амфотерными свойствами, однако, Zn^{2+} легко переходит в раствор и под действием аммиака, т.к. цинк является, в тоже время, и хорошим комплексообразователем аммиаков. Следовательно, катионы цинка могут быть отнесены как к четвертой, так и шестой аналитической группе.

Точно также по свойствам гидроксидов сурьмы катионы ее могут быть отнесены и к четвертой и к пятой аналитическим группам, т.к. свежесоздаденный гидроксид сурьмы, особенно трехвалентный хорошо растворяется в едкой щелочи.

Катионы кобальта и двухвалентной ртути могут быть отнесены и к пятой, и к шестой группам, т.к. при действии избытком NH_4OH (без добавления к раствору NH_4Cl или NH_4NO_3) эти катионы в растворимые комплексные соли практически не переходят.

Таким образом, в зависимости от последовательности обработки раствора, состоящего из смеси катионов IV – VI аналитических групп щелочами и раствором аммиака, а также в зависимости от концентрации последних и условий обработки ими этого раствора, можно получить различные результаты отдельных групп тех или иных катионов. Так, например:

1) если на анализируемый раствор смеси катионов IV - VI групп действовать избытком разбавленного раствора NH_4OH , то в осадок при этом перейдут все катионы четвертой-шестой групп, за исключением катионов Cd^{2+} , Cu^{2+} , Ni^{2+} и, при наличии в растворе катионов Cr^{3+} , часть катионов цинка. Если в растворе отсутствуют ионы Cr^{3+} , то цинк полностью перейдет в растворимые аммиакаты.

2) если анализируемый раствор обработать 2-3-х кратными объемами концентрированного NH_4OH , то в растворе, кроме того, окажутся и катионы Hg^{2+} и Co^{2+} , т.е. катионы шестой группы и Zn^{2+} .

3) если анализируемый раствор обработать при нагревании раствором карбоната калия или натрия в присутствии H_2O_2 , то все катионы при этом перейдут в осадок, за исключением хрома и мышьяка, которые окажутся в растворе в виде CrO_4^{2-} и AsO_4^{3-} .

4) при обработке раствора едкой щелочью в присутствии H_2O_2 в растворе останутся только катионы четвертой группы.

5) если обработку раствора производить едкой щелочью без H_2O_2 , то при совместном присутствии в растворе катионов Cr^{3+} и Zn^{2+} , они в эквивалентном соотношении перейдут в осадок (процесс соосаждения), а раствор будет содержать только AsO_4^{3-} , AlO_2^- , SnO_3^{2-} , SbO_2^- и избыточную часть CrO_2^- или соответственно ZnO_2^{2-} .

6) если анализируемый раствор разбавить в 3-4 раза водой, то из него частично выпадут в осадок гидроксиды олова, сурьмы, висмута (гидролиз). Аналогичная обработка раствора в азотнокислой среде осаждает из него только гидроксид сурьмы.

Следовательно, в зависимости от той или иной обработки анализируемого раствора аммиаком, карбонатом натрия или калия, едкой щелочью и водой можно по-разному составить схему систематического хода анализа, т.е. схему последовательности их выделения и открытия.

ПРИМЕЧАНИЕ: данный для анализа раствор может содержать осадок. При этом следует иметь в виду:

1. Если осадок черного цвета, то он может состоять из гидроксидов олова, висмута и сурьмы, получающихся в результате гидролиза солей этих металлов. Кроме того, в осадке могут содержаться гидроксиды и других металлов, образующиеся в результате взаимодействия катионов четвертой-шестой группы с продуктами гидролиза солей мышьяковой или мышьяковистой кислот, которые могут присутствовать в растворе.

В таком случае к анализируемому раствору приливают небольшое количество азотной кислоты, в течение 2-3 минут нагревают до кипения. При этом все гидроксиды, за исключением гидроксида сурьмы и незначительной части гидроксида олова переходят в раствор. Если осадок при этом полностью не растворяется, его тщательно промывают разбавленной HNO_3 и проверяют на катионы сурьмы «окуриванием» сероводородом или обливанием сероводородной водой.

2. Если в данном для анализа растворе после добавления к нему HNO_3 и последующего 2-3 минутного нагревания остается черный или темно-серый осадок, это означает, что возможно присутствие оксидов сурьмы.

Анализируемый раствор (может содержать осадок)

1. Предварительно открывают катионы сурьмы и Fe^{2+} .
2. Если раствор содержит осадок, то к нему, не отфильтровывая, приливают 1/4-1/5 объема 2н раствора HNO_3 и нагревают до кипения. Если при этом осадок полностью не растворяется, его отфильтровывают и анализируют отдельно на катионы сурьмы, висмута и двухвалентной ртути. Освобожденный от осадка раствор (или первоначальный раствор, если в нем не было осадка) нейтрализуют щелочью, приливают 1-1,5-кратный объем этой же щелочи, 0,5-1,0 мл H_2O_2 , кипятят 1-2 минуты и фильтруют.

Фильтрат 1: щелочной раствор AsO_4^{3-} , AlO_2^- , SnO_3^{2-} , CrO_4^{2-} , ZnO_2^{2-}
 Нейтрализуют соляной кислотой (до появления осадка), приливают раствор Na_2CO_3 и фильтруют

Осадок 1: гидроксиды катионов V-VI групп. Растворяют в HNO_3 при нагревании, затем, после охлаждения, разбавляют вдвойне водой. При этом выпадает осадок $\text{Sb}_2\text{O}_5 \cdot n\text{H}_2\text{O}$, который отфильтровывают и на фильтре проверяют на ионы сурьмы «окуриванием» H_2S . К фильтрату приливают 3-4 объема конц. NH_4OH , слегка нагревают и фильтруют.

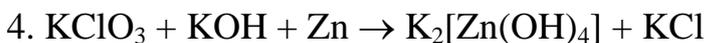
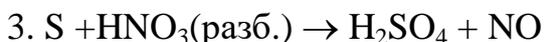
<p>Фильтрат 2: CrO_4^{2-} и AsO_4^{3-} В отдельных порциях открывают: Ионы CrO_4^{2-} - дальнейшим окислением до CrO_5 (H_2CrO_6) Ионы AsO_4^{3-}: а) H_2S (в солянокислой среде) б) молибденовой жидкостью (в азотнокислой среде)</p>	<p>Осадок 2: $\text{Al}(\text{OH})_3$, $\text{Sn}(\text{OH})_4$, $\text{Zn}_2(\text{OH})_2\text{CO}_3$ Растворяют в HCl. Открытие катионов Zn^{2+}, Al^{3+}, Sn^{4+} проводят по схеме анализа катионов IV аналитической группы</p>	<p>Фильтрат 3: аммиакаты катионов VI группы. Раствор упаривают (для удаления NH_3) и нейтрализуют HCl. Если при этом образуется осадок (возможно образование меркураммония) его отфильтровывают, растворяют в конц. HNO_3 и проверяют на Hg^{2+} любой характерной реакцией</p>	<p>Осадок 3: гидроксиды V группы (без сурьмы). Смывают осадок в пробирку, приливают H_2O_2 и слегка нагревают. При этом $\text{Mn}(\text{OH})_2$ окисляется до MnO_2, а $\text{Fe}(\text{OH})_2$ - до $\text{Fe}(\text{OH})_3$. Приливают небольшое количество NH_4OH, равный объем NH_4Cl и фильтруют</p>
			<p>Фильтрат 4: MgCl_2 Открывают ионы Mg^{2+} раствором Na_2HPO_4</p> <p>Осадок 4: MnO_2, $\text{Fe}(\text{OH})_3$, $\text{Bi}(\text{OH})_3$ – делят на две части. Первую часть растворяют в HCl и из раствора открывают ионы Fe^{3+}, Bi^{3+}. Вторую часть растворяют в HNO_3 и из раствора открывают Mn^{2+} окислением его до MnO_4^-</p>

Задания для самостоятельной работы студентов

Задача 1. При какой концентрации ионов бария будут выпадать одновременно осадки хроматов свинца и бария если концентрация Pb^{2+} 0,02 моль/л?

Задача 2. Определить концентрацию ионов водорода и растворах, pH которых 4,2; 3,5; 1,6.

Задача 5. Составьте электронно-ионные схемы и закончите уравнения следующих окислительно-восстановительных реакций:



ТЕМА: Качественный анализ анионов

Цель: Ознакомить студентов с характерными и специфическими реакциями анионов, их аналитической классификацией и схемами анализа.

Задачи: Приобретение студентами умений и навыков по выполнению характерных и специфических реакций на анионы, а также по проведению дробного анализа смеси анионов.

Общая характеристика

Качественный анализ анионов - важный этап в подготовке специалистов в области аналитической химии. Открытие анионов основано на тех же принципах, что и открытие катионов: каждый вид анионов с определенными реактивами образует новые химические соединения, которые можно легко обнаружить по их внешним признакам. Так же как для катионов, на анионы имеются и общеприятые (характерные для одной аналитической группы) и специфические реакции.

Общеприятая аналитическая классификация анионов не существует. По наиболее распространенной классификации, основанной на реакциях обмена, все анионы делятся на три аналитические группы.

К **первой** относятся анионы, образующие мало растворимые в нейтральной среде соли бария. Групповым реактивом анионов этой группы является раствор хлорида бария. К анионам первой группы относятся: SO_4^{2-} , SO_3^{2-} , $\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$, $\text{B}_4\text{O}_7^{2-}$ и др.

Ко **второй** аналитической группе относятся анионы, образующие осадки с нитратом серебра в азотнокислой среде. Это анионы Cl^- , Br^- , I^- , SCN^- , S^{2-} . Общим групповым реактивом является раствор AgNO_3 в азотнокислой среде.

К **третьей** группе относятся те анионы, которые не имеют общего группового реактива и не осаждаются ни хлоридом бария, ни азотнокислым серебром. К ним относятся анионы NO_3^- , NO_2^- , CH_3COO^- .

Аналитическая классификация анионов

Анионы первой аналитической группы	Анионы второй аналитической группы	Анионы третьей аналитической группы
SO_4^{2-} , SO_3^{2-} , CO_3^{2-} , Si_3^{2-} , PO_4^{3-} , $\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$, $\text{B}_4\text{O}_7^{2-}$	Cl^- , Br^- , I^- , SCN^- , S^{2-}	NO_3^- , NO_2^- , CH_3COO^-
Общие групповые реактивы		
BaCl_2 в нейтральной среде	AgNO_3 в азотнокислой среде	нет

Общая характеристика анионов I аналитической группы:

К первой группе анионов относят анионы SO_4^{2-} , SO_3^{2-} , CO_3^{2-} , PO_4^{3-} , $\text{C}_2\text{O}_4^{2-}$, $\text{B}_4\text{O}_7^{2-}$.

Групповым реактивом является BaCl_2 в нейтральной или слабощелочной среде, так как труднорастворимые бариевые соли этих анионов, за исключением BaSO_4 , растворимы в кислотах.

Для организма человека большое значение имеют фосфаты и карбонаты. Фосфатные и гидрокарбонатные буферные смеси поддерживают определенную величину водородного показателя внутренней среды живого организма. Наиболее важными анионами мочи являются ионы PO_4^{3-} , SO_4^{2-} .

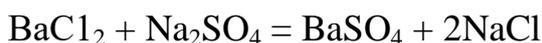
Наличие карбонатов и сульфатов в питьевой воде определяет ее бытовые и вкусовые качества. Кроме того, присутствие сульфатов минерального происхождения является показателем санитарного загрязнения воды (сточными водами).

В качестве лекарственных веществ используют сульфат магния (слабительное и гипотензивное средство), гидрокарбонат натрия (при желудочных заболеваниях) борную кислоту и тиосульфат натрия (антисептические средства).

Реакции сульфат-иона SO_4^{2-}

Сульфат-ион является анионом серной кислоты, являющейся сильным электролитом.

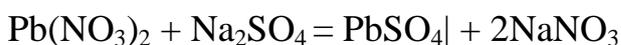
1. *Хлорид бария BaCl_2* осаждает из разбавленных растворов сульфатов белый осадок сульфата бария:



Сульфат бария нерастворим в кислотах. Этим он отличается от других бариевых солей анионов первой группы. Реакция является фармакопейной.

Выполнение реакции. К 2 каплям раствора сульфата натрия Na_2SO_4 добавляют раствор хлорида бария и наблюдают выпадение осадка.

2. *Ацетат и нитрат свинца (II)* осаждают из растворов сульфатов белый осадок сульфата свинца (II):



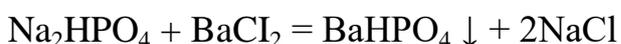
Осадок не растворяется в азотной кислоте и с трудом растворяется при нагревании в растворах щелочей, а также в концентрированном (30%) растворе ацетата аммония.

Выполнение реакции. К 2 каплям раствора сульфата натрия добавляют 2 капли раствора нитрата свинца и наблюдают выпадение осадка.

Реакции фосфат-иона PO_4^{3-}

Фосфат-ион PO_4^{3-} является анионом ортофосфорной кислоты H_3PO_4 , которая представляет собой кислоту средней силы.

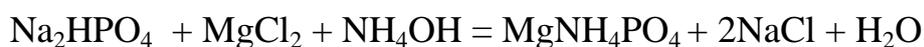
1. *Хлорид бария и гидрофосфат натрия* выделяют из нейтральных растворов белый аморфный осадок гидрофосфата бария:



Осадок легко растворим в минеральных кислотах (кроме серной) и в уксусной кислоте.

Выполнение реакции. К 4 каплям раствора гидрофосфата натрия добавляют 4 капли раствора хлорида бария. Проверяют растворимость осадка в разбавленных хлороводородной и азотной кислотах.

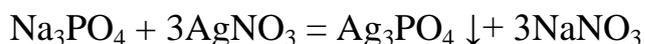
2. *Магнезиальная смесь* (водный раствор аммиака, хлорида аммония и хлорида магния) выделяет даже из разбавленных растворов белый кристаллический осадок магний-аммоний фосфата:



Осадок легко растворим даже в очень слабых кислотах. Эта реакция является характерной для PO_4^{3-} -иона и применяется для обнаружения фосфатов в моче. Реакция является фармакопейной.

Выполнение реакции. В пробирку помещают 2 капли раствора гидрофосфата натрия, добавляют 2 капли раствора хлорида аммония NH_4Cl , 2 капли раствора аммиака и затем 2 капли раствора хлорида магния. Проверяют растворение полученного осадка в разбавленных хлороводородной и азотной кислотах.

3. *Нитрат серебра* дает с фосфат-ионом желтый осадок фосфата серебра, легко растворимый, в азотной кислоте и в растворе аммиака. Полное осаждение возможно только в нейтральной или в слабощелочной среде:



Реакция является фармакопейной.

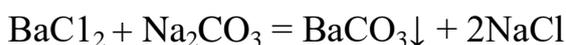
Выполнение реакции. К 4 каплям раствора фосфата натрия Na_3PO_4 прибавляют 4 капли раствора нитрата серебра. Раствор с осадком делят на две части. Наблюдают растворение осадка в азотной кислоте и в растворе аммиака.

Реакции карбонат-иона CO_3^{2-}

Карбонат-ион является анионом угольной кислоты. Эта кислота в свобод-

ном состоянии неизвестна, так как почти полностью распадается на CO_2 и воду. Угольная кислота — очень слабая кислота, и ее соли щелочных металлов в значительной степени подвергаются гидролизу.

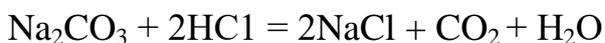
1. *Хлорид бария* из растворов карбонатов осаждает на холоде белый осадок карбоната бария:



Осадок легко растворим в разбавленных хлороводородной и азотной кислотах и уксусной кислоте. При кипячении или стоянии он становится кристаллическим и значительно более плотным.

Выполнение реакции. К 5 каплям раствора карбоната натрия добавляют раствор хлорида бария и наблюдают растворение осадка в разбавленных кислотах.

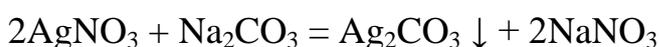
2. *Кислоты* разлагают все карбонаты с бурным выделением оксида углерода (IV):



Эта реакция очень характерна для карбонатов, так как выделение SO_2 при разложении сульфитов кислотами протекает не так бурно. Реакция является фармакопейной.

Выполнение реакции. К 2 каплям раствора Na_2CO_3 прибавляют по каплям разбавленную хлороводородную кислоту (или другую). Наблюдают бурное выделение газа.

3. *Нитрат серебра* AgNO_3 , из растворов карбонатов осаждает карбонат серебра — осадок белого цвета:



Карбонат серебра легко растворим в разбавленной азотной кислоте растворе аммиака. При растворении в кислоте наблюдается интенсивное выделе-

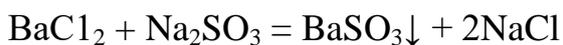
ние оксида углерода (IV). При нагревании происходит почти полный гидролиз карбоната серебра. В осадке остается оксид серебра грязно-коричневого цвета.

Выполнение реакции. К 5 каплям раствора карбоната натрия прибавляют 5 капель раствора нитрата серебра. Полученный раствор с осадком делят на три части и наблюдают характер растворения осадка в растворе аммиака и разбавленной HNO_3 , а также гидролиз осадка при нагревании.

Реакции сульфит-иона SO_3^{2-}

Сульфит-ион – анион сернистой кислоты H_2SO_3 . Сернистая кислота является нестойкой кислотой и в свободном состоянии частично разлагается на SO_2 и воду. В водных растворах сульфиты постепенно окисляются в сульфаты.

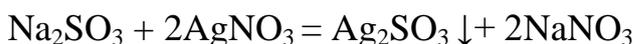
1. Хлорид бария BaCl_2 из нейтральных растворов сульфитов выделяет белый осадок сульфита бария:



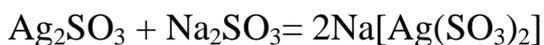
Осадок растворим в разбавленных хлороводородной и азотной кислотах.

Выполнение реакции. К 4 каплям раствора сульфита натрия добавляют 4 капли хлорида бария. Разделив раствор с осадком на две части, наблюдают растворение осадка в разбавленных кислотах (азотной и хлороводородной). Если осадок не полностью растворяется в кислотах, то это объясняется наличием в осадке сульфата бария, так как большей частью продажный сульфит содержит примесь сульфата.

2. Нитрат серебра AgNO_3 выделяет из нейтральных растворов сульфитов белый кристаллический осадок сульфита серебра:

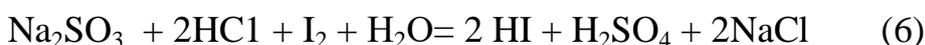
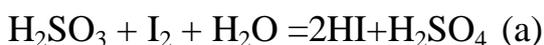


Осадок растворим в разбавленной азотной кислоте и растворе аммиака. В избытке раствора сульфита щелочного металла он растворяется с образованием комплексной соли:



Выполнение реакции. В пробирку помещают 5 капель раствора сульфита натрия и добавляют 6 капель раствора нитрата серебра. Раствор с осадком делят на три части и наблюдают растворение осадка в разбавленной азотной кислоте, аммиаке и избытке сульфита натрия.

3. *Раствор йода* I_2 при действии на сернистую кислоту (а) или подкисленные растворы сульфитов (б) обесцвечивается:



Реакцию следует проводить в слабокислой среде, так как в щелочном растворе йод обесцвечивается и в отсутствие сульфитов. Реакция очень чувствительная.

Выполнение реакции. К 3 каплям водного раствора йода добавляют 1 каплю разбавленной HCl и по одной капле при помешивании раствор сульфита натрия. Наблюдают постепенное обесцвечивание раствора йода.

Общая характеристика анионов II аналитической группы

Ко второй группе анионов относят Cl^- , Br^- , I^- , S^{2-} . Групповым реактивом является AgNO_3 в присутствии разбавленной азотной кислоты. В этих условиях AgNO_3 не образует осадка с анионами первой группы.

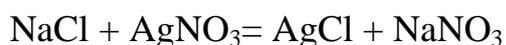
Для организма большое значение имеют хлориды. Хлориды натрия и калия поддерживают осмотическое давление в клетках, участвуют в построении клеток. Хлориды определяют вкусовые качества воды. Йод участвует в образовании гормонов щитовидной железы. Длительное употребление питьевой воды с избытком или отсутствием йодидов может служить причиной эндокринных заболеваний.

Хлориды натрия, калия и кальция широко применяются как инъекционные растворы. Бромиды калия и натрия используются как успокаивающие средства.

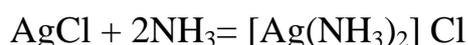
Иодиды калия и натрия применяются в составе микстур при заболеваниях щитовидной железы и бронхиальной астме. Свободный йод применяется в растворах как антисептическое средство, а также при атеросклерозе и заболеваниях щитовидной железы.

Реакции хлорид-ионов Cl^-

1. *Нитрат серебра* с Cl^- дает белый творожистый осадок хлорида серебра:



Осадок нерастворим в азотной кислоте, но легко растворяется в аммиаке с образованием комплексного соединения:



При прибавлении к раствору хлорида диамин серебра концентрированной азотной кислоты осадок снова выделяется:

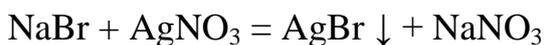


Выполнение реакции. К 2 каплям раствора хлорида натрия прибавляют 2 капли раствора нитрата серебра. К раствору с выпавшим осадком прибавляют концентрированный раствор аммиака до полного растворения осадка. Полученный раствор подкисляют концентрированной азотной кислотой и наблюдают выпадение осадка.

Реакции бромид-иона Br^-

Ион Br^- является анионом бромоводородной кислоты HBr . По своим свойствам и растворимости бромиды близки к хлоридам.

1. *Нитрат серебра* с ионами Br^- дает желтовато-белый осадок бромида серебра:

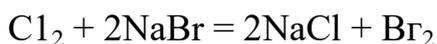


Осадок не растворяется в азотной кислоте, плохо растворим в аммиаке и хорошо растворяется в растворе тиосульфата натрия.

Реакция является фармакопейной.

Выполнение реакции. К 4 каплям бромида натрия NaBr приливают 4 капли раствора нитрата серебра. Раствор с осадком делят на две части. К одной части прибавляют раствор тиосульфата натрия, а к другой – концентрированный раствор аммиака и сравнивают растворение осадка AgBr в этих реактивах.

2. *Хлорная вода* или другой окислитель (перманганат калия) прибавленная к раствору бромида, выделяет из него свободный бром, который растворяется в хлороформе, окрашивая слой растворителя в оранжевый цвет:

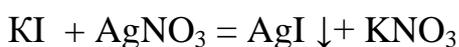


Выполнение реакции. К 3 каплям раствора бромида натрия прибавляют 0,5 мл хлороформа 3-5 капли раствора серной кислоты и затем по каплям, при энергичном встряхивании, 2-3 капли раствора перманганата калия. Наблюдают окраску слоя хлороформа.

Реакции иодид-иона I

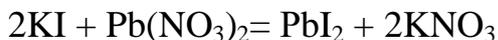
Ион I является анионом иодоводородной кислоты. Эта кислота такая же сильная, как HCl и HBr. Из иодидов труднорастворимы в воде соли серебра, ртути, свинца (II) и меди (I).

1. *Нитрат серебра* выделяет из иодидов светло-желтый творожистый осадок иодида серебра:



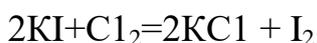
Выполнение реакции. К раствору иодида калия KI добавляют немного раствора AgNO₃.

2. *Нитрат или ацетат свинца (II)* из растворов иодидов осаждают осадок желтого цвета растворимый в горячей воде и вновь выделяющийся при охлаждении раствора в виде золотистых чешуек:



Выполнение реакции. К трем каплям раствора иодида калия прибавляют 2-3 капли раствора свинцовой соли. К образовавшемуся желтому осадку добавляют около 1 мл воды, 2-3 капли уксусной кислоты и нагревают до полного растворения осадка. Охлаждают полученный раствор и наблюдают образование золотистых кристаллов иодида свинца (II).

3. *Хлорная вода* или подкисленный раствор перманганата калия выделяет из растворов иодидов свободный йод, который окрашивает с хлороформ в красновато-фиолетовый цвет, а раствор крахмала – в синий;



Выполнение реакции. 3 капли раствора иодида калия подкисляют 1 каплей разбавленной серной кислоты, прибавляют 0,5 мл хлороформа и затем по каплям при энергичном встряхивании 2-3 капли раствора перманганата калия. Наблюдают окраску слоя хлороформа. В другую пробирку помещают 1 каплю раствора KI, 1 каплю хлорной воды и 2 капли раствора крахмала. Наблюдают изменение окраски.

4. *Хлорид железа (III)* и другие окислители (например: $CuSO_4$, $K_2Cr_2O_7$) окисляют ион I до свободного йода:



Реакция является фармакопейной.

Выполнение реакции. На фильтровальную бумагу наносят последовательно по 1 капле растворов KI, HCl и FeCl₃. Наблюдают появление бурого пятна, синеющего от капли крахмала.

Общая характеристика анионов III аналитической группы

К третьей аналитической группе анионов относят NO₃⁻, NO₂⁻, CH₃COO⁻. Серебряные и бариевые соли этих анионов растворимы в воде. Групповой реактив отсутствует.

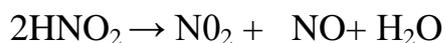
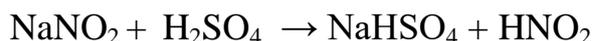
Определение нитритов и нитратов имеет большое значение для исследования питьевой воды. Наличие большого количества нитритов и нитратов является показателем загрязнения и непригодности воды для питья.

Органические производные азотной кислоты (например, нитроглицерин) используются как сердечные средства. Нитрит натрия и некоторые производные азотистой кислоты применяют при стенокардии. Некоторые соли уксусной кислоты входят в состав различных лекарственных препаратов.

Реакции нитрит-иона NO₂⁻

Ион NO₂⁻ является анионом азотистой кислоты HNO₂. Азотистая кислота нестойкая и слабая кислота. Нитриты устойчивее азотистой кислоты. Все они хорошо растворимы в воде. Менее других растворим нитрит серебра, он легко растворяется при нагревании.

1. *Серная кислота* разлагает все нитриты на холоду с выделением бурого газа диоксида азота:



Концентрированная серная кислота реагирует точно так же, как и разбавленная, но только более энергично.

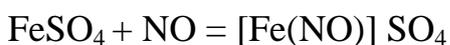
Даже небольшое нагревание усиливает разложение азотистой кислоты. Реакция является фармакопейной.

Выполнение реакции. К 2 каплям раствора нитрита натрия добавляют 2 капли разбавленной серной кислоты. Выделяющийся бурый газ удобнее наблюдать на фоне белой бумаги.

2. Соли железа (II) восстанавливают нитриты в кислом растворе до оксида азота (II):



Оксид азота (II) образует с FeSO_4 непрочное комплексное соединение бурого цвета:



Выполнение реакции. В пробирку помещают 2 капли свежеприготовленного насыщенного раствора сульфата железа (II), подкисляют 1 каплей разбавленной серной кислоты и затем осторожно, по стенке пробирки, приливают раствор нитрита так, чтобы жидкость не смешивалась. В месте соприкосновения обеих жидкостей появляется темно-бурое окрашивание.

3. Иодид калия KI в кислой среде окисляется нитритами до свободного йода:



Реакцию нельзя проводить в присутствии других окислителей.

Выполнение реакции. К 2 каплям раствора иодида калия добавляют 1 каплю разбавленной серной кислоты, 2 капли раствора нитрита и 0,5 мл хлороформа. Встряхивают и наблюдают окраску слоя хлороформа.

4. *Перманганат калия* $KMnO_4$ в сернокислой среде при нагревании до 50-60 °С окисляет нитриты до нитратов:



Реакция сопровождается обесцвечиванием раствора перманганата калия. При помощи этой реакции легко отличить нитриты от нитратов. Последние в реакцию с $KMnO_4$ не вступают.

Выполнение реакции. К 2-3 каплям раствора нитрита добавляют 1-2 капли 10% раствора серной кислоты и 1 каплю 0,05% раствора перманганата калия. Нагревают на водяной бане и наблюдают обесцвечивание раствора.

5. *Антипирин* образует с нитритами в кислой среде раствор зеленого цвета. Реакция является фармакопейной.

Выполнение реакции. К 2 каплям раствора антипирина добавляют 1-2 капли разбавленной HCl или H_2SO_4 и 2 капли раствора нитрита. Наблюдают появление зеленой окраски раствора.

Реакции нитрат-иона NO_3^-

Ион NO_3^- является анионом азотной кислоты, одной из самых сильных минеральных кислот. Азотная кислота является довольно сильным окислителем. Все нитраты растворимы в воде.

1. *Сульфат железа (III)* окисляется азотной кислотой или ее солями с выделением оксида азота (II) NO . Реакция проходит в присутствии концентрированной серной кислоты:



Оксид азота (II) образует с $FeSO_4$ бурое соединение $[Fe(NO)]SO_4$:



Несмотря на то, что вследствие реакции образуется то же соединение, что и при реакции иона NO_2^- , мы можем различить эти ионы по тому, как протекает данная реакция. Если не известно, нитрат или нитрит находятся в растворе, необходимо сначала провести реакцию с разбавленной серной кислотой. Образующееся бурое соединение докажет присутствие нитрит иона. Если же результат реакции не будет виден, что докажет отсутствие иона NO_2^- , необходимо повторить реакцию уже с концентрированной серной кислотой. Появление бурого кольца докажет присутствие нитрат-иона.

Выполнение реакции. В пробирку помещают 2-3 капли воды и 2-3 крупинки сухого FeSO_4 . Добавляют 2 капли раствора нитрата натрия и охлаждают пробирку под струей воды. Осторожно, по стенке, стараясь, чтобы жидкости не смешивались, добавляют 2-3 капли концентрированной серной кислоты. В месте соприкосновения жидкости образуется бурое кольцо.

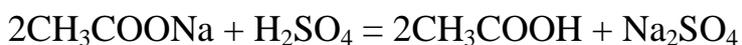
2. *Дифениламин* в сернокислой среде окисляется азотной кислотой, что сопровождается появлением интенсивно синей окраски.

Выполнение реакции. На тщательно вымытое и сухое предметное стекло помещают 3-4 капли раствора дифениламина в концентрированной серной кислоте и добавляют 1 каплю, раствора нитрата. После перемешивания наблюдают появление интенсивно синей окраски.

Реакции ацетат-иона CH_3COO^-

Ацетат-ион является анионом уксусной кислоты CH_3COOH , которая относится к слабым кислотам. Большинство солей уксусной кислоты растворимы в воде.

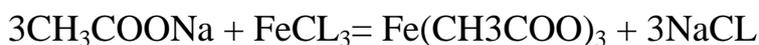
1. *Серная кислота H_2SO_4* вытесняет уксусную кислоту из ее солей, которую можно обнаружить по характерному запаху, особенно при нагревании.



Реакция является фармакопейной.

Выполнение реакции. В пробирку помещают 6-8 капель ацетата натрия и 6 капель серной кислоты, смесь слегка нагревают.

2. *Хлорид железа $FeCl_3$* с ацетат-ионами образует ацетат железа (III), окрашенный в красно-бурый цвет:



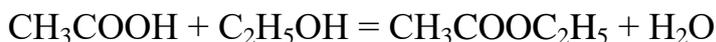
При разбавлении водой и нагревании раствора вследствие гидролиза ацетата железа (III) выпадает красно-бурый осадок ацетатдигидроксида железа (III):



Реакция фармакопейная.

Выполнение реакции. К 8 каплям раствора ацетата натрия добавляют 3-4 капли раствора хлорида железа (III), затем добавляют 1 мл кипящей воды. После охлаждения смеси появляются красно-бурые хлопья.

3. *Этиловый спирт C_2H_5OH* с уксусной кислотой и ее солями в присутствии концентрированной серной кислоты образует этилацетат, который обнаруживается по характерному приятному запаху:



Аналогично протекает реакция и с амиловым спиртом.

Выполнение реакции. К 8-10 каплям раствора ацетата натрия прибавляют по 8 капель концентрированной серной кислоты и этилового спирта; смесь нагревают на водяной бане, после чего содержимое пробирки выливают в стакан с холодной водой. Ощущается приятный запах уксусноэтилового эфира.

Анализ смеси анионов первой, второй и третьей аналитических групп

Большинство анионов не мешают открытию друг друга, поэтому к их раз-

делению прибегают редко. Открытие анионов чаще всего ведется в отдельных порциях исследуемого раствора.

Для анализа смеси анионов дается раствор их калиевых, натриевых и аммонийных солей, так как многие соли катионов второй, третьей и четвертой аналитических групп труднорастворимы в воде.

Предварительные испытания

Заклучение о присутствии или отсутствии некоторых анионов можно сделать, проведя предварительные испытания.

1. Определение реакции среды раствора. рН раствора устанавливают в отдельной пробе с помощью универсальной индикаторной бумажки. Если $\text{pH} < 2$, отсутствуют в растворе анионы SO_3^{2-} , CO_3^{2-} , NO_2^- , $\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$. В растворе с большим значением рН перечисленные анионы могут присутствовать. В щелочной среде возможно присутствие всех анионов.

2. Проба на присутствие анионов первой аналитической группы.

К 2 каплям испытуемого раствора, рН которого должен быть равен 7-9, прибавляют 2 капли раствора хлорида бария. Образование белого осадка указывает на присутствие одного или нескольких анионов первой аналитической группы.

3. Проба на присутствие анионов второй аналитической группы.

2 капли испытуемого раствора подкисляют 2 н. азотной кислотой до кислой реакции и добавляют 3-4 капли нитрата серебра. Образующийся осадок указывает на присутствие анионов второй аналитической группы.

4. Проба на присутствие анионов-восстановителей.

5 капель испытуемого раствора подкисляют 2 н. H_2SO_4 до кислой реакции и добавляют по каплям 0,1 н. раствор KMnO_4 , встряхивая пробирку после каждой прибавляемой капли. Обесцвечивание раствора перманганата калия указывает на присутствие одного или нескольких ионов восстановителей: SO_3^{2-} , $\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$, NO_2^-

5. Проба на присутствие анионов-окислителей.

3 капли исследуемого раствора подкисляют 1-2 каплями 2н. H_2SO_4 , прибавляют 4-5 капель хлороформа и 1 каплю раствора KI . Встряхивают. Окрасивание хлороформного слоя в малиново-фиолетовый цвет указывает на наличие ионов - окислителей. В растворе одновременно не могут присутствовать сильные ионы-окислители и ионы-восстановители.

6. Проба на присутствие анионов летучих кислот.

6 капель контрольного раствора подкисляют 5-6 каплями 2 н. раствора серной кислоты. Бурное выделение пузырьков газа указывает на присутствие в растворе CO_3^{2-} . Подкисленный раствор слегка подогревают. Выделение газа с запахом горящей серы указывает на присутствие анионов SO_3^{2-} . Если происходит помутнение раствора от выделяющейся серы и ощущается специфический запах SO_2 , то присутствуют ионы $\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$. Выделяющийся бурый газ с резким запахом указывает на присутствие нитрит-иона. Характерный запах уксусной кислоты подтверждает наличие в растворе ацетат-иона.

По окончании предварительных испытаний можно сделать вывод об отсутствии в растворе некоторых анионов и предполагаемом присутствии других. Это упрощает анализ. После предварительных испытаний приступают к систематическому обнаружению анионов.

Так как открытию некоторых ионов мешает присутствие других ионов, то в ряде случаев необходимо проводить операции разделения ионов или удаления мешающих ионов.

Вопросы и задания для самостоятельной работы студентов

1. На чем основана аналитическая классификация анионов?
2. Какие анионы проявляют свойства окислителей? Составьте соответствующие уравнения реакций.
3. Какие анионы образуют с катионом серебра осадки, нерастворимые в кислоте?
4. Что происходит при действии HCl на осадки солей бария с анионами первой группы?

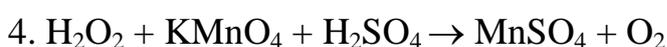
5. Какими реакциями можно обнаружить SO_4^{2-} , SO_3^{2-} , $\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$ при их совместном присутствии?

6. Как можно обнаружить Cl^- , Br^- , I^- при их совместном присутствии?

7. Как можно обнаружить анионы NO_3^- , NO_2^- , CH_3COO^- ?

8. Задачи для самостоятельной работы:

Задача 1. Составьте электронно-ионные схемы и закончите уравнения следующих окислительно-восстановительных реакций:



Задача 2. Вычислить произведение растворимости соли, если 1 л воды растворяется 0,04892 г иодата серебра.

Задача 3. Концентрация какого иона должна быть больше и во сколько раз, чтобы осаждение оксалата и сульфата магния началось одновременно?

Задача 4. Вычислить pH 0,02 н. раствора серной кислоты.

Раздел II. Количественный анализ

Вопросы для самоконтроля

1. Задачи и методы количественного анализа.
2. Методы количественного анализа.
3. Ошибки в количественном анализе.
4. Какой анализ называется гравиметрическим?
5. Перечислите методы гравиметрического анализа и укажите их сущность.
6. Что такое осаждаемая и гравиметрическая формы осадка?
7. Основные требования к осаждаемой и гравиметрической формам осадков?
8. Перечислить операции гравиметрического анализа.
9. Взятие и расчет навески кристаллических и аморфных веществ.

10. Растворение навески.
11. Выбор и расчет реагента осадителя.
12. Фильтрование и промывание осадков.
13. Высушивание, прокаливание и взвешивание осадков.
14. Фактор пересчёта в гравиметрии и его использование в расчётах.
15. Практическое применение гравиметрических методов.
16. Посуда, применяемая в гравиметрическом анализе, её назначение.
17. Титриметрический анализ, его сущность.
18. Что называется титрованием?
19. Что такое стандартный (рабочий, титрованный) раствор?
20. Методы фиксирования точки эквивалентности.
21. Способы выражения концентрации растворов.
22. Требования, предъявляемые к реакциям в титриметрическом анализе.
23. Методы титрования. Посуда, применяемая в титриметрическом анализе и её назначение.
24. Способы фиксирования точки эквивалентности в методе нейтрализации.
25. Кривые титрования. Интегральные кривые и их анализ.
26. Особенности окислительно-восстановительного метода. Индикаторы.
27. Способы фиксирования точки эквивалентности в различных методах окислительно-восстановительного титрования.
28. Характеристика перманганатометрии, йодометрии и дихроматометрии.

Тема: Сущность гравиметрического анализа

Цель: Сформировать умения и навыки по выполнению гравиметрического анализа и проведению расчетов в весовом методе.

Задачи: Приобрести навыки работы с аналитическими весами, овладеть техникой декантации и фильтрования, познакомиться с техникой проведения озоления, научиться проводить расчеты в гравиметрическом анализе.

Основные вопросы темы

1. Основы метода гравиметрического анализа.
2. Техника проведения фильтрования и сливания.
3. Осаждение и соосаждение.
4. Расчеты в весовом анализе. Решение задач.

Гравиметрический анализ основан на точном измерении массы определяемого вещества в виде соединения или простого вещества определенного состава. Основным инструментом являются весы.

В основе гравиметрического анализа лежит закон постоянства состава, по которому отношение массы элементов, входящих в состав вещества, всегда одинаково, и закон эквивалентов, по которому массы элементов, участвующих в реакции, всегда обнаруживают постоянное и неизменное отношение друг к другу.

Гравиметрические методы подразделяются на две подгруппы:

I. Методы осаждения.

II. Методы отгонки.

В методах осаждения навеску анализируемого вещества переводят в раствор, после этого определяемый элемент осаждают в виде малорастворимого соединения. Выпавший осадок отделяют фильтрованием, тщательно промывают или высушивают, и точно взвешивают. По массе осадка и его формуле рассчитывают содержание определенного элемента в % по массе.

В методах отгонки определяемый компонент удаляют в виде летучих продуктов, и по убыли в весе судят о содержании элемента.

Требования к осадкам:

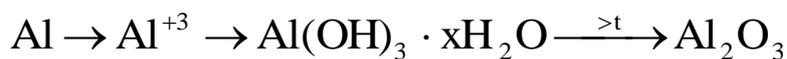
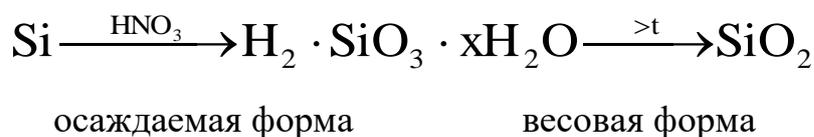
Осаждаемой формой – называют то соединение, которое образуется при взаимодействии с реагентом – *осадителем*, а весовой формой – соединение, которое взвешивают для получения окончательного результата анализа.

Например, при определении кремния в чугунах формой осаждения является кремниевая кислота $H_2SiO_3 \cdot nH_2O$, а весовой формой является безводная дву-

окись кремния, получающаяся в результате прокаливания при температуре около 1000°C. иногда осаждаемая и весовая форма могут представлять собой одно и то же соединение. Например, при определении серы весовым методом ее осаждают из раствора, и взвешивают в виде сульфата бария, который при прокаливании химически не изменяется.

Требования к осаждаемой форме:

1) Малая растворимость осаждаемой формы соединения, содержащего определенное вещество и как более низкое содержание в ней определяющего вещества.



Требование к осаждению – малая растворимость.

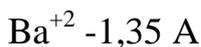
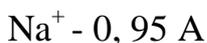
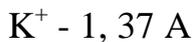
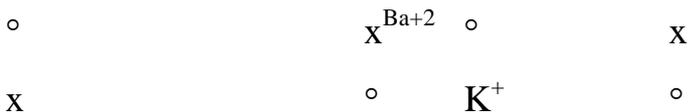
Произведение растворимости $\text{ПР} \leq 10^{-8}$

К ним относятся: AgCl , BaSO_4 , $\text{Fe}(\text{OH})_3$, Sb_2S_3

2) Структура осадка должна отвечать условиям фильтрования и позволять отмывку осадков с достаточной скоростью.

Мелкокристаллические осадки, могут пройти через поры фильтра. Наиболее удобны крупнокристаллические осадки, т.к. они не забивают поры фильтра, имеют слабо развитую поверхность, мало адсорбируют посторонние ионы и легко отмываются от них. Фильтруются через фильтр средней плотности, маркируемый Белой лентой. Аморфные осадки, например, многие гидроксиды имеют сильно развитую поверхность, адсорбируют посторонние вещества из раствора и трудно от них отмываются. Фильтрование таких осадков проводят через неплотный фильтр, маркируемый Красной лентой. Самые мелкокристаллические осадки (например, BaSO_4), фильтруются через фильтр с Синей лентой.

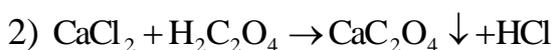
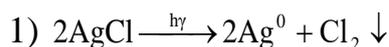
Окклюзия – внедрение посторонних ионов в структуру кристаллической решетки.



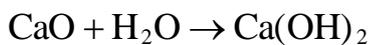
3) Важно, чтобы осаждаемая форма легко переходила в весовую.

Осаждаемая и весовая формы должны быть химически инертными, чтобы не приводить к количественным ошибкам.

Пример:



CaO - высокореакционное вещество, это означает, что оно может «захватить» пары воды или углекислый газ



белая лента }
красная лента } фильтры
синяя лента }

Требования к весовой форме:

1) Точное соответствие ее состава химической формуле. Если такого соответствия нет, вычисление результатов невозможно.

2) Химическая устойчивость весовой формы.

3) Содержание определяемого в весовой форме должно быть как мож-

но меньшим, тогда погрешности определения меньше скажутся на окончательном результате анализа.

Искомое процентное содержание (P) рассчитывают по формуле:

$$P\% = \frac{b \cdot F}{a} \cdot 100\% ,$$

где b – количество весовой формы

a – навеска исследуемого вещества

F – фактор пересчета

Фактор пересчета показывает, скольким граммам определяемого элемента соответствует 1 г весовой формы.

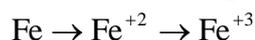
$$F_{\text{Si}/\text{SiO}_2} = \frac{A_{\text{Si}}}{M_{\text{SiO}_2}} = 0,4672$$

Из двух возможных гравиметрических методов определения элемента при прочих равных условиях будет более точным тот, для которого фактор пересчета будет меньше.

$$F_{\text{Ca}/\text{CaO}} = \frac{A_{\text{Ca}}}{M_{\text{CaO}}} ; F_{\text{Fe}/\text{Fe}_2\text{O}_3} = \frac{2A_{\text{Fe}}}{M_{\text{Fe}_2\text{O}_3}} ; F_{\text{Mg}/\text{Mg}_2\text{P}_2\text{O}_7} = \frac{2A_{\text{Mg}}}{M_{\text{Mg}_2\text{P}_2\text{O}_7}}$$

Анализ может быть:

а) частным – определяется один или несколько веществ, а другие не интересуют



б) полным – на содержание всех входящих составных частей ($\Sigma = 100\%$).

Полный анализ проводится для того, чтобы узнать все составные части данного вещества.

Цемент – CaO , MgO , Fe_2O_3 , Al_2O_3 , SiO_2 , CaSO_4 , SO_3 .

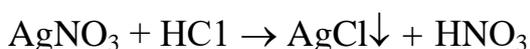


Гравиметрический анализ состоит в определении массы и содержания какого-либо элемента, радикала или химического соединения, находящегося в испытуемой пробе в процентах. Искомую составную часть выделяют либо в чистом виде, либо в виде определенного соединения.

Определение начинается с взятия навески анализируемого вещества и перевода его в раствор. Далее определяемый компонент осаждают из раствора в виде какого-либо малорастворимого соединения (**осаждаемая форма**), которое затем отделяют от маточного раствора, удаляют все посторонние примеси, адсорбировавшиеся на осадке, и переводят посредством высушивания или прокаливания в устойчивое соединение вполне определенного состава (**весовая форма**).

Определив массу выделенного соединения, можно затем легко вычислить массу определяемого компонента и его содержание в навеске в процентах.

Например, требуется определить содержание серебра в нитрате серебра. Для этого нужно взять точную (аналитическую) навеску этой соли. Допустим, отвешено 0,2549 г. Соль растворяют в воде и ион серебра осаждают хлороводородной кислотой:



Полученный осадок после соответствующей обработки взвешивают на

аналитических весах. Допустим, масса весовой формы при этом оказалась равной 0,2148 г. Находят массу серебра в осадке:

143,35 г AgCl содержат 107,90 г Ag

0,2148 г AgCl » x г Ag

$$x = \frac{0,2148 \cdot 107,90}{143,35} = 0,1617 \text{ (г)}$$

Следовательно, в навеске 0,2549 г нитрата серебра содержалось 0,1617 г серебра.

Далее находят содержание серебра:

0,2549 г AgNO₃ содержат 0,1617 г Ag

100 г AgNO₃ » y г Ag

$$y = \frac{0,1617 \cdot 100}{0,2549} = 63,44 \text{ (г)}, \text{ т.е. } 63,44 \%$$

Осаждение. При осаждении, если не соблюдать определенные условия, форма осадков может получиться различная. При неправильном осаждении кристаллических осадков могут получиться мелкокристаллические, проходящие через фильтр и сильно загрязняющиеся осадки. Полученные осадки в ходе анализа приходится прокаливать. При прокаливании осадки химически изменяются. Именно поэтому в гравиметрическом анализе различают осаждаемую и весовую формы. В некоторых случаях осаждаемая и весовая формы по своему составу могут быть одинаковы или различный состав:

Количество осадителя. Необходимое количество осадителя в первую очередь будет определяться содержанием определяемого элемента в исследуемом веществе, а это в свою очередь зависит от величины навески анализируемого вещества. Величина навески исследуемого вещества влияет на точность проведенного анализа. Например, если общая масса осадка 0,5 г, а потери его

0,0005 г, то ошибка составит 0,1%. При массе осадка в 0,05 г при тех же потерях ошибка возрастает в 10 раз и будет равна 1%.

Таким образом, при уменьшении навески возрастает относительная ошибка анализа. Практикой установлено, что величина осадка в случае кристаллических осадков должна составлять около 0,5 г, а в случае аморфных осадков около 0,2-0,3 г. Исходя из этого, можно рассчитать оптимальную величину навески. Допустим, что мы определяем содержание бария в хлориде бария $\text{BaCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, осаждавая его в виде кристаллического осадка сульфата бария BaSO_4 . В этом случае величина навески может быть определена из пропорции:

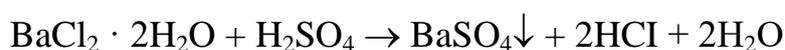
$$\begin{array}{l} 233,43 \text{ г BaSO}_4 \text{ получаются из } 244,31 \text{ г BaCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O} \\ 0,5 \text{ г BaSO}_4 \qquad \qquad \qquad \gg \gg \qquad x \text{ г BaCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O} \end{array}$$

$$x = \frac{0,5 \cdot 244,31}{233,43} \approx 0,52 \text{ (г)}$$

Подобные вычисления не требуют большой точности. Навеска хлорида бария $\text{BaCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ может лежать в пределах 0,5-0,6 г. Разумеется, что количество отвешенного вещества должно быть точно известно до четвертого знака.

Допустим, что взятая нами навеска хлорида бария $\text{BaCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ равнялась 0,5234 г. Исходя из взятой навески, нетрудно рассчитать необходимое количество осадителя.

Согласно уравнению:



на 244,31 г $\text{BaCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ идет 98,06 г H_2SO_4

на 0,5234 г $\text{BaCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ \gg x г H_2SO_4

$$x = \frac{0,5234 \cdot 98,06}{244,31} \approx 0,21 \text{ (г) H}_2\text{SO}_4$$

Далее перейдем от массы серной кислоты к ее объему. Предположим, что в лаборатории имеется 2 н. раствор серной кислоты H_2SO_4 .

Рассчитаем, в каком объеме 2 н. раствора серной кислоты содержится 0,2101 г ее.

98,06 г H_2SO_4 содержится в 1000 мл раствора

0,2101 г H_2SO_4 x мл

$$x = \frac{0,2101 \cdot 1000}{98,06} \approx 2 \text{ (мл)}$$

Таким образом, на осаждение бария из навески 0,5234 г $\text{BaCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ требуется приблизительно 2 мл 2 н. раствора серной кислоты.

В большинстве случаев, работающему приходится принимать меры по понижению растворимости осадков. Степень полноты осаждения зависит от количества прибавляемого осадителя.

Пример 1. Допустим, что мы осаждаем ионы Ba^{2+} вычисленным по уравнению реакции количеством серной кислоты (2 мл 2 н. раствора). Сколько сульфата бария BaSO_4 останется при этом в растворе?

Решение.

Используя вычисленное количество осадителя на каждый ион бария, вводят в раствор по одному иону SO_4^{2-} . Следовательно, и по окончании осаждения концентрации этих ионов должны быть равны между собой. Так как произведение их концентраций равно $[\text{Ba}^{2+}] [\text{SO}_4^{2-}] = 1,08 \cdot 10^{-10}$, то концентрация каждого из них будет:

$$[\text{Ba}^{2+}] = [\text{SO}_4^{2-}] = \sqrt{1,08 \cdot 10^{-10}} \approx 10^{-5} \text{ (г-ион/л)}.$$

$$\text{Растворимость: } \text{BaSO}_4 = [\text{Ba}^{2+}] = [\text{SO}_4^{2-}] = 1 \cdot 10^{-5} \text{ моль/л}$$

$$\text{или } 1 \cdot 10^{-5} \cdot 233,43 \approx 0,002334 \text{ (г/л)}$$

При анализе мы имеем не 1 л, а около 100 мл раствора. Следовательно, оставшееся количество сульфата бария BaSO_4 составляет около $0,002334 \cdot 0,1 = 0,0002334$ (г/100 мл). Осаждение в этом случае нельзя считать практически полным.

Кристаллизация. Процесс кристаллизации характеризуется двумя стадиями: образование зародышевых центров кристаллизации, дальнейший их рост.

Для получения крупнокристаллического осадка необходимо, очевидно, способствовать протеканию второй стадии процесса и как можно сильнее ослабить первую стадию процесса кристаллизации. Мелкие кристаллические осадки неудобны: они проходят через поры фильтра, закупоривая их; имея большую развитую поверхность, больше адсорбируют посторонние вещества, медленно оседают на дно сосуда. Аморфные (объемистые) осадки, вроде гидроксида алюминия $Al(OH)_3$, очень трудно промываются и весьма склонны увлекать с собой имеющиеся в растворе посторонние вещества. Крупнокристаллические осадки легко фильтруются и промываются.

Ошибки при количественном анализе

По своему характеру ошибки анализа подразделяются на систематические, случайные и промахи.

Систематические – погрешности, одинаковые по знаку и влияющие на результат в сторону его увеличения, либо в сторону уменьшения.

а) Методические – это ошибки, которые зависят от особенности применяемого метода (неполное протекание реакции, частичное растворение осадка, свойство индикатора).

б) Оперативные – недостаточное промывание осадка на фильтре, ошибки приборные или реактивов, неравноплечность весов.

в) Индивидуальные – ошибки лаборантов (способность точно определять окраску при титровании, психологические ошибки).

г) Приборные или реактивные (эти ошибки связаны с недостаточной точностью используемых приборов, ошибки лаборанта).

Случайные - они неизбежны при любом определении. Они могут быть значительно уменьшены при увеличении числа параллельных определений.

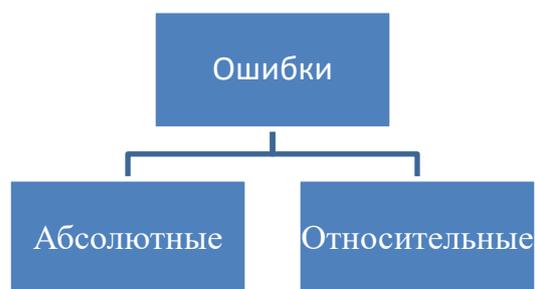
Промахи - грубые ошибки, которые обусловлены от неправильного подсчета разновесок, поливания части раствора, просыпания осадка.

Чувствительность, правильность и точность анализа

Чувствительность – минимальная определяемая концентрация вещества.

Правильность – близость полученного результата к истинному.

Точность - характеристика воспроизводимости определения от опыта к опыту. Анализ считается выполненным более точным, чем меньше различаются результаты параллельных определений между собой.



Абсолютная ошибка – разность между полученным результатом и истинным или наиболее достоверным значением.

$$\text{Абсол. ош.} = A_{\text{получ.}} - A_{\text{ист.}}$$

Относительная ошибка – отношение абсолютной ошибки к истинному значению.

$$\text{Относ. ош.} = \frac{A_{\text{получ.}} - A_{\text{ист.}}}{A_{\text{ист.}}} \cdot 100\%$$

Группы методов анализа

Принято делить методы анализа на три большие группы:

- 1) **химические методы анализа** - когда данные получаются в результате выделения осадка, выделения газа, изменения цвета окраски;
- 2) **физико-химические методы анализа** - может быть зафиксировано какое-нибудь физическое или химическое изменение величин;
- 3) **физические методы анализа**

К химическим методам относят:

- гравиметрический (весовой) анализ
- титриметрический (объемный) анализ
- газовойolumетрический анализ

К физико–химическим методам относят все способы инструментального анализа:

- фотоколориметрический
- спектрофотометрический
- нефелометрический
- потенциометрический
- кондуктометрический
- полярографический

К физическим относятся:

- спектральный эмиссионный
- радиометрический (метод меченых атомов)
- рентгеноспектральный
- люминесцентный
- нейтронно-активизационный
- эмиссионный (пламенная фотометрия)
- атомно-абсорбционный
- ядерно-магнитный резонанс

Вопросы и задания для самостоятельной работы студентов

1. Какие факторы влияют на полноту осаждения веществ из растворов?
2. При каком значении рН достигается практически полное осаждение $\text{Cu}(\text{OH})_2$ и $\text{Cd}(\text{OH})_2$?
3. Произведение растворимости PbS равно $\text{PP} = 1 \cdot 10^{-29}$. Вычислить растворимость (моль/л) и концентрацию ионов Pb^{2+} .

4. Из навески 0,4525 г криолита получили 0,0809 г Al_2O_3 . Вычислить процентное содержание Na_3AlF_6 в криолите.

5. Из навески цемента 1,5000 г получили прокаленный осадок $Mg_2P_2O_7$ массой 0,2105 г. Сколько процентов MgO содержится в цементе?

ТЕМА: Титрометрический анализ

Метод кислотно-основного титрования (метод нейтрализации)

Цель: Приобрести навыки работы с мерной посудой; научиться проводить расчеты в титриметрическом анализе; готовить и стандартизировать растворы соляной кислоты и гидроксида натрия определенной концентрации, выполнять аналитические задачи; уметь выбрать метод титриметрического анализа при исследованиях.

Задачи: Сформировать умения и навыки по выполнению анализа растворов кислот, щелочей и гидролизующихся солей методом кислотно-щелочного титрования.

Основные вопросы темы

1. Способы выражения состава растворов: массовая доля вещества; молярная концентрация; молярная концентрация эквивалента; моляльная концентрация; титр; мольная доля.

2. Методы количественного анализа.

3. Классификация титриметрических методов анализа.

4. Основные понятия титриметрического анализа.

5. Расчеты в титриметрическом анализе. Решение задач.

Задача 1. Вычислите молярную концентрацию, молярную концентрацию эквивалента, (для условия полной нейтрализации) и моляльность раствора серной кислоты, где $w(H_2SO_4) = 20\%$ и $\rho = 1,14$ г/мл. Ответ: $C_M(H_2SO_4) = 2,33$ моль/л, $C_N(H_2SO_4) = 4,6$ моль/л, $C_m(H_2SO_4) = 2,55$ моль/л

Задача 2. Какой объем раствора серной кислоты с массовой долей H_2SO_4

30% ($\rho = 1219 \text{ кг/м}^3$) можно приготовить из 12 кг раствора серной кислоты с массовой долей H_2SO_4 60% (2 способа). Ответ: 19,7 л.

Задача 3. Какой объем соляной кислоты с массовой долей HCl 38% ($\rho = 1,19 \text{ г/мл}$) нужно взять для приготовления 1 л 2н раствора? Определите титр раствора. Ответ: 161,5 мл; $7,3 \cdot 10^{-2} \text{ г/мл}$.

Титриметрический метод анализа

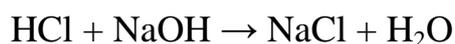
Титриметрический анализ – метод определения количества вещества путем точного измерения объема растворов веществ, вступающих между собой в реакцию.

Титр – количество г. вещества содержащегося в 1 мл. раствора или эквивалентное определяемому веществу. Например, если титр H_2SO_4 равен 0,0049 г/мл, это значит, что каждый мл раствора содержит 0,0049 г. серной кислоты.

Раствор, титр которого известен, называется титрованным. *Титрование* – процесс добавления к исследуемому раствору или его аликвотной части эквивалентного количества титрованного раствора. При этом используются стандартные растворы – *фиксаналы* – растворы с точной концентрацией вещества (Na_2CO_3 , HCl).

Реакция титрования должна отвечать следующим требованиям:

- 1) высокая скорость реакции;
- 2) реакция должна протекать до конца;
- 3) реакция должна быть высоко стехиометричной;
- 4) иметь удобный метод фиксирования конца реакции.



Главная задача титриметрического анализа – не только использовать раствор точно известной концентрации (фиксанал), но и правильно определить точку эквивалентности.

Существует несколько способов зафиксировать точку эквивалентности:

I. По собственной окраске ионов определяемого элемента, например марганца в виде аниона MnO_4^-

II. По веществу-свидетелю

Пример: $Ag^+ + Cl^- \rightarrow AgCl \downarrow$

$Ag^+ + CrO_4^{2-} \rightarrow Ag_2CrO_4 \downarrow$ (ярко оранжевая окраска)

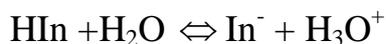
В колбу, где требуется определить ион хлора, добавляют небольшое количество соли K_2CrO_4 (свидетель). Затем из бюретки постепенно добавляют исследуемое вещество, при этом первыми в реакцию вступают ионы хлора и образуется белый осадок ($AgCl$), т. е. $PP_{AgCl} \ll PP_{Ag_2CrO_4}$.

Таким образом, лишняя капля нитрата серебра даст ярко оранжевую окраску, т. к. весь хлор уже прореагировал.

III. С помощью индикаторов: например, при реакции нейтрализации используют кислотно-щелочные индикаторы: лакмус, фенолфталеин, метилоранж – органические соединения изменяющие окраску при переходе от кислой к щелочной среде.

Индикаторы – органические красители, которые меняют свою окраску при изменении кислотности среды.

Схематически (опуская промежуточные формы) равновесие индикатора можно представить как кислотно-основную реакцию

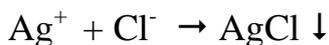


На область перехода окраски индикатора (положение и интервал) влияют все факторы, от которых зависит константа равновесия (ионная сила, температура, посторонние вещества, растворитель), а также индикатора.

Классификация методов титриметрического анализа

1. Кислотно-основное титрование (нейтрализация): этим методом определяют количество кислоты или щёлочи в анализируемом растворе;

2. Осаждение и комплексообразование (аргентометрия)



3. Окислительно-восстановительное титрование (редоксиметрия):

- а) перманганатометрия (KMnO_4);
- б) йодометрия (I_2);
- в) броматометрия (KBrO_3);
- г) дихроматометрия ($\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$);
- д) цериметрия ($\text{Ce}(\text{SO}_4)_2$);
- е) ванадометрия (NH_4VO_3);
- ж) титанометрия (TiCl_3) и т.д.

Способы титрования

1. Прямое титрование. При *прямом титровании* титрант непосредственно добавляют к титруемому веществу. Такой способ применим только при выполнении всех требований, перечисленных выше.

2. Обратное титрование (с избытком), используется при медленно протекающей реакции. Если скорость реакции мала, или не удастся подобрать индикатор, или наблюдаются побочные эффекты, например потери определяемого вещества вследствие летучести, можно использовать прием *обратного титрования*: добавить к определяемому веществу заведомый избыток титранта T_1 , довести реакцию до конца, а затем найти количество непрореагировавшего титранта титрованием его другим реагентом T_2 с концентрацией c_2 . очевидно, что на определяемое вещество затрачивается количество титранта T_1 , равное разности $c_{T1}V_{T1} - c_{T2}V_{T2}$.

Очень важным вопросом является способы выражения концентрации раствора.

Молярные растворы – моль/л

$1M_{p-p}$ – в 1 литре находится 1 г/моль вещества

Нормальные растворы (раствор должен содержать в 1 л заданное число эквивалентных масс).

Химическим эквивалентом называется количество вещества эквивалентное одному г атома водорода.

Титр T

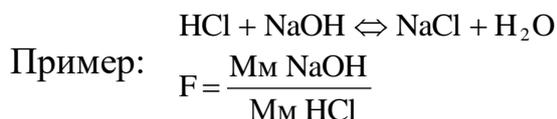
Титр по рабочему веществу

$$T = \frac{m_{\text{вещ-ва}}}{1000} \text{ [г/мл]}$$

$$T = \frac{49}{1000} = 0,049 \text{ [г/мл]}$$

Титр по рабочему веществу надо перевести в титр по определяемому веществу, воспользовавшись фактором пересчёта.

$$T_{\text{опр}} = T_{\text{раб}} \cdot F$$



Основные уравнения для титриметрического анализа

$$N_1 V_1 = N_x V_x$$

где N_1 – нормальность титранта

V_1 – количество раствора, которое вылили из бюретки для химической реакции

$N_x V_x$ – характеристика искомого вещества

$$N_x = \frac{N_1 V_1}{V_x}$$

$$\%_{\text{вещ-ва}} = \frac{T_{\text{онп.}} \cdot V_x}{a} \cdot 100\%$$

a – навеска анализируемого вещества

Вопросы и задания для самостоятельной работы студентов

1. Какие факторы определяют выбор индикатора при кислотно-основном титровании?
2. Кривые кислотно-основного титрования.
3. Какие стандартные растворы применяются при кислотно-основном титровании?

Расчетные задачи:

1. Какую массу дигидрата щавелевой кислоты $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ нужно взвешать, чтобы на ее титрование расходовалось 20 мл 0,1 М раствора NaOH? ($M(\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}) = 126 \text{ г/моль}$).

Ответ: 0,1260 г

2. 9,7770 г концентрированного раствора HNO_3 разбавили водой до 1 л в мерной колбе. На титрование 25,00 мл полученного раствора израсходовано 3,40 мл 0,1040 М раствора NaOH. Определите массовую долю азотной кислоты в ее концентрированном растворе.

Ответ: 62,73 г

3. Навеску металлического магния растворили в хлороводородной кислоте и полученный раствор оттитровали 15,00 мл раствора ЭДТА с молярной концентрацией 0,1500 моль/л. Рассчитайте массу навески магния.

Ответ: 0,05468

4. Рассчитайте навеску KMnO_4 необходимую для приготовления 1 л 0,1 н. раствора калия перманганата.

Ответ: 3,16 г

5. 2,5 г пероксида водорода разбавили водой до 200 мл. На титрование 5,0 мл полученного раствора в кислой среде пошло 20 мл 0,05 н. раствора перманганата калия. Какова массовая доля H_2O_2 , в исходном концентрированном растворе?

Ответ: 27,2%

6. На титрование 25 мл 13,05 н раствора KMnO_4 в кислой среде пошло 10,2 мл раствора нитрита натрия. Вычислите массу нитрита натрия, содержащегося в 100 мл раствора.

Ответ: 0,423 г.

7. Закончите следующие уравнения окислительно-восстановительных реакций и расставьте коэффициенты методом полуреакций:



ТЕМА: Оптические методы анализа

Суть метода основывается на взаимодействии вещества со средой, а в качестве среды имеют электромагнитные волны оптического диапазона. В результате взаимодействия происходит изменение свойств веществ, вступивших в реакцию.

Применяется два общих способа измерения:

1) На глаз

2) Инструментальный метод

При взаимодействии вещества с электромагнитными волнами можно зафиксировать следующие изменения:

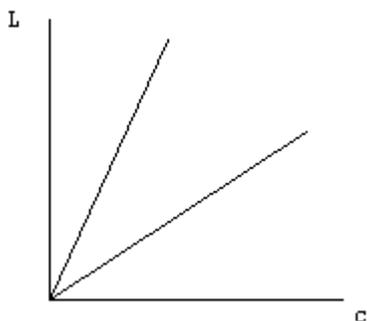
- угол преломления, который обусловлен поляризацией молекул вещества
- поглощение света веществом
- электрическая проводимость, которая может меняться и т. д.

Диапазон λ м волн $\lambda=100 - 100\cdot 1000$ м

$$J = c / \lambda \text{ [Гц]} \Rightarrow V = 1 / \lambda \text{ [см}^{-1}\text{]}$$

Для оптических методов анализа присущи такие характеристики, как коэффициент преломления, оптическая плотность и т.д.

$$L = kc$$



Электромагнитное излучение	Ультрафиолетовый	Визуальный (видимый)	Инфракрасный
$\lambda=100 - 100000$ нм	100 - 360	380 - 760	760 - 100000

Весь спектр обладает различными свойствами.

Есть методы, основывающиеся на поглощении света веществом. Поглощать свет могут молекулы и ионы.

- 1) колориметрия
- 2) фотоколориметрия
- 3) спектрофотометрия (использует весь диапазон) получают спектр вещества

вещества

Также может поглощаться атомами вещества – атомноабсорбционный метод.

Вещества, находящиеся в состоянии плазмы (высокая t), могут сами излучать свет.

Эмиссионный метод.

- флюорометрия;
- люминесцентный метод;

Излучать свет могут и отдельные атомы, когда вещество переходит в состояние плазмы (800 – 5000 °C).

- эмиссионный спектральный анализ;
- пламенная фотометрия.

Есть методы, которые основаны на интенсивности проницаемости света.

- эмульсия – два несовместимых по фазе вещества (пример: вода и жир)
- нефелометрия («мутнометрия») – оценивается степень мутности;
- турбодиметрия.

Все оптические методы используют специальные приборы

- 1) источник излучения;
- 2) фокусирующее устройство;
- 3) селектор (преобразователь)
- 4) кювета с изучаемым веществом;
- 5) детектор излучения (глаз, фотоэлемент, фотоэлектронный умножитель);
- 6) блок усиления сигнала;
- 7) регистрирующий или показывающий прибор (самописец).

Источники излучения:

- пламя горелки;
- вольтова дуга;
- лампа накаливания (320-10000);
- натриевые лампы ($\lambda=585$ нм);
- водородные и дейтериевые лампы (180-320);
- для тепловых волн используются глобары – спрессованный карбид кремния SiC (от 1 мкм и выше);

- для диапазона ультрафиолетового используются ртутно-кварцевые лампы (200-500 нм).

Фокусирующее устройство

Селекторы (преобразователь света)

- преломляющая призма
- обычные светофильтры
- призмодифракционные решетки

Кюветы (например, держатели для вещества)

Детекторы излучения

- глаз
- фотоколориметр
- болометры
- фотоэлементы

Характеристика чувствительности.

Важно знать предел чувствительности – предел обнаружения вещества в граммах.

С помощью вышеперечисленных методов анализа можно обнаружить количество вещества:

- при фотометрии $1 \cdot 10^{-6}$ г
- при флюорометрии $1 \cdot 10^{-10}$ г
- при полярографии $1 \cdot 10^{-8}$ г
- при эмиссионном спектральном анализе $1 \cdot 10^{-10}$ г.

Спектр

Спектр – (от лат. spectrum – представление) – совокупность различных значений, которые может принимать данная физическая величина. Спектр может быть непрерывным и дискретным.

Спектры используют как для качественного (идентификация веществ), так и для количественного (определения содержания вещества) анализа.

Дополнительный (кажущийся цвет р-ра)	Поглощённая часть, нм	Цвет поглощённой части
жёлто-зелёный	400 – 450 нм	фиолетовый
оранжевый	480 – 490 нм	зелёно-синий
красный	490 – 500 нм	сине-зелёный
фиолетовый	560 – 575 нм	желто-зеленый
синий	575 – 590 нм	жёлтый
сине-зелёный	625 – 750 нм	красный

Важнейшей характеристикой является количество поглощённой энергии, которая зависит от концентрации вещества. Интенсивность поглощения света веществом зависит от числа молекул в растворе.

Закон Бугера (1729), Ламберта (1760) и Бера (1852) гласит:

Растворы одного и того же окрашенного вещества при одинаковой концентрации вещества и толщине слоя раствора поглощают равное количество световой энергии (светопоглощение таких растворов одинаковое).

$$I = I_0 \cdot 10^{-\varepsilon \cdot c \cdot l}$$

I – интенсивность света

I_0 – интенсивность исходного источника

ε – коэффициент поглощения

l – толщина слоя раствора

c – концентрация вещества

$$D = \lg \frac{I_0}{I} = \varepsilon c l = kc$$

D – оптическая плотность раствора

КОНТРОЛЬНЫЕ ЗАДАНИЯ

1-5. Вычислить произведение растворимости соли:

1. В 1 л воды растворяется 0,000174 г роданида серебра.

2. В 1 л воды растворяется 0,04892 г иодата серебра.

3. В 500 мл воды растворяется $3,72 \cdot 10^{-4}$ г гексациано-(III) феррата серебра.

4. В 1 л воды растворяется $2,11 \cdot 10^{-3}$ г сульфата радия.

5. В 100 мл воды растворяется 0,3412 г роданида таллия.

6. Найти концентрацию ионов Mn^{2+} и CO_3^{2-} (в грамм-ионах на литр) в насыщенном растворе карбоната марганца по величине произведения растворимости.

7. Рассчитать концентрацию ионов серебра и хромат-ионов (в грамм-ионах) в литре насыщенного раствора хромата серебра по произведению растворимости.

8. Рассчитать массу Pb^{2+} в 10 мл насыщенного раствора PbI_2 , если $ПР(PbI_2) = 1,1 \cdot 10^{-9}$

9-13. Какая из двух сравниваемых солей более растворима и во сколько раз:

9. Сульфат бария, сульфат свинца.

10. Хлорид серебра, бромид серебра.

11. Хлорид серебра, хромат серебра.

12. Оксалат кальция, фосфат кальция.

13. Сульфат свинца, фторид свинца.

14-16. В каком насыщенном растворе и во сколько раз меньше содержится ионов серебра:

14. $AgCl$ или $AgBr$?

15. Ag_2CrO_4 или Ag_3PO_4 ?

16. Ag_2CO_3 или AgBrO_3 ?
17. В каком объеме воды растворится 100 мг CaC_2O_4 ?
18. Концентрация какого иона должна быть больше и во сколько раз, чтобы одновременно осаждались SrCO_3 и CaCO_3 ?
19. При какой концентрации ионов бария будут выпадать одновременно осадки хроматов свинца и бария если концентрация Pb^{2+} 0,02 моль/л?
20. Выпадет ли осадок гидроксида магния, если к 20 мл $5 \cdot 10^{-2}$ М раствора хлорида магния прибавить аммиак до концентрации 0,3 М и 8 г хлорида аммония?
21. Образуется ли осадок гидроксида марганца (II), если к 20 мл раствора, содержащего $2 \cdot 10^{-1}$ М хлорид марганца, прибавить 10 мл 2 М раствора аммиака?
22. Сколько мл 15%-ного раствора хлорида аммония необходимо добавить к 20 мл раствора, содержащего 1 М аммиак и $2 \cdot 10^{-2}$ М хлорид магния, чтобы предупредить образование осадка гидроксида магния?
23. Сколько мл 2 М раствора соляной кислоты необходимо прибавить к 20 мл $3 \cdot 10^{-2}$ раствора нитрата свинца, чтобы образовался осадок хлорида свинца?
24. К 125 мл насыщенного раствора PbSO_4 прибавили 5 мл 0,5% раствора H_2SO_4 . Сколько грамм-ионов свинца останется в растворе?
25. К 20 мл 0,08 М Na_2AsO_4 прилили 30 мл 0,12 М AgNO_3 . Сколько миллиграммов мышьяка останется в растворе?
26. Смешали равные объемы 0,2 М MgSO_4 и 0,2 М NH_3 . К этой смеси добавили NH_4Cl до концентрации 0,2 М. Произойдет ли в этом растворе осаждение $\text{Mg}(\text{OH})_2$?
27. Какова концентрация ионов серебра в растворе, если к 5,5 л насыщенного раствора бромида серебра добавлено 100 мл 7%-ного раствора бромида калия?

28. Какова концентрация ионов магния в растворе, если к 100 мл насыщенного раствора гидроксида магния добавлено 10 мл 2%-ного раствора гидроксида натрия?

29. Вычислить растворимость сульфата бария в 0,1 М растворе хлорида калия.

30. Определить растворимость хромата серебра в 0,05М растворе нитрата натрия.

31. Определить растворимость фосфата серебра в 0,05 М растворе нитрата калия.

32. Вычислить рН 0,02 н. раствора серной кислоты.

33. Определить концентрацию ионов водорода и растворах, рН которых 4,2; 3,5; 1,6.

34. Рассчитать концентрацию ионов водорода, если рОН=11,2; 13,7.

35. Сколько миллилитров воды нужно прибавить к 100 мл 0,10 М раствора гидроксида аммония, чтобы диссоциация молекул увеличилась вдвое?

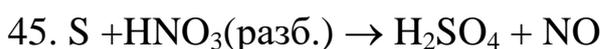
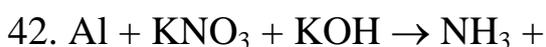
36. Чему равна константа диссоциации бензойной кислоты, если степень диссоциации ее в 0,01 н. растворе 5%?

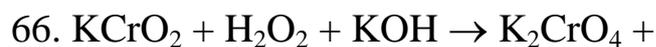
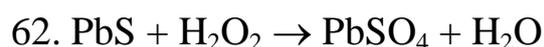
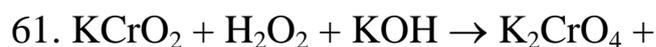
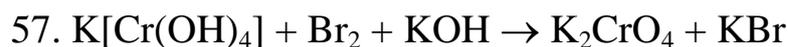
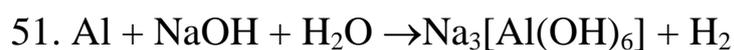
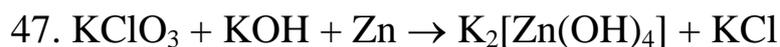
37. Вычислить рН 0,0045 н. раствора уксусной кислоты.

38. Рассчитать рН 0,215. н. раствора уксусной кислоты.

39. Рассчитать рН и рОН 0,10 н. раствора азотистой кислоты.

40-66. Составьте электронно-ионные схемы и закончите уравнения следующих окислительно-восстановительных реакций:





67. Какими внешними эффектами сопровождаются аналитические реакции?

68. Перечислите способы выполнения аналитических реакций «мокрым путем».

69. Укажите преимущества полумикроанализа перед макроанализом.

70. От каких условий зависит чувствительность реакции?

71. Каким образом можно повысить чувствительность реакции?
72. Какие реакции называются специфическими?
73. Для чего используется маскировка мешающих ионов?
74. В чем заключается метод растирания порошков?
75. Какие методы анализа основаны на нагревании и сплавлении веществ?
76. Какие свойства веществ могут использоваться в качестве аналитических признаков?
77. Какие факторы понижают чувствительность реакций?
78. Что называется групповым реагентом? Какой реактив является групповым для первой и второй аналитических групп?
79. Почему гидроксид и карбонат магния не осаждаются в присутствии солей аммония?
80. Какие соединения можно использовать для обнаружения NH_4^+ ионов вместо щелочей и почему при систематическом анализе смеси катионов первой и второй групп ионы аммония открывают в предварительной пробе?

Список рекомендуемой литературы

1. Химия для профессий и специальностей естественно- научного профиля / под ред. О.С. Габриеляна. М.: Издательский центр «Академия», 2017.
2. Лебедев Ю.А. Химия: учебник для академического бакалавриата. М.: Юрайт, 2016.
3. Ищенко А.А. Аналитическая химия. М.: Академия, 2014.
4. Хаханина Т.И. Аналитическая химия. М.: Юрайт, 2014.

Содержание

Введение	3
Оборудование химической лаборатории для проведения занятий по основам аналитической химии	6
Раздел I. Качественный анализ	17
Анализ катионов первой аналитической группы (K^+ , Na^+ , NH_4^+)	28
Анализ катионов второй аналитической группы (Ag^+ , Pb^{2+} , Hg_2^{2+})	35
Анализ катионов III аналитической группы (Ca^{2+} , Sr^{2+} , Ba^{2+})	39
Систематический анализ смеси катионов I-III аналитических групп	47
Анализ катионов четвертой аналитической группы (Al^{3+} , Cr^{3+} , Zn^{2+} , Sn^{2+} , Sn^{4+} , As^{3+} , As^{5+})	50
Анализ катионов пятой аналитической группы (Fe^{2+} , Fe^{3+} , Mn^{2+} , Bi^{3+} , Mg^{2+})	58
Анализ катионов шестой аналитической группы (Cu^{2+} , Hg^{2+} , Cd^{2+} , Co^{2+} и Ni^{2+})	68
Анализ смеси катионов IV-VI аналитических групп	74
Качественный анализ анионов	78
Раздел II. Количественный анализ	95
Сущность гравиметрического анализа	
Титрометрический анализ. Метод кислотно-основного титрования (метод нейтрализации)	108
Оптические методы анализа	114
Контрольные задания	119
Список рекомендуемой литературы	124

Учебное издание

Алла Васильевна Суделовская

ОСНОВЫ АНАЛИТИЧЕСКОЙ ХИМИИ

Учебное пособие
для практических занятий студентов факультета СПО

Редактор Осипова Е.Н.

Подписано к печати 19.04.2019 г. Формат 60x84 ¹/₁₆.
Бумага офсетная. Усл. п. л. 7,33. Тираж 30 экз. Изд. № 6365

Издательство Брянского государственного аграрного университета
243365 Брянская обл., Выгоничский район, с. Кокино, Брянский ГАУ