

Министерство сельского хозяйства Российской Федерации

ФГБОУ ВО

«Брянский государственный аграрный университет»

Факультет среднего профессионального образования

Суделовская А.В.

УЧЕБНО – МЕТОДИЧЕСКИЕ УКАЗАНИЯ

**для практических занятий и самостоятельной работы студентов
по дисциплине ОП.06 Основы аналитической химии**

ДЛЯ СТУДЕНТОВ СПЕЦИАЛЬНОСТИ

35.02.05 АГРОНОМИЯ

Брянская область
2016

УДК 543(07)

ББК 24.4

С 89

Суделовская, А.В. Учебно-методические указания для практических занятий и самостоятельной работы по дисциплине ОП.06 Основы аналитической химии для студентов, обучающихся по специальности 35.02.05 Агрономия / А.В. Суделовская. – Брянск: Брянский ГАУ. – 60 с.

Учебно-методические указания разработаны в соответствии с требованиями Федерального государственного образовательного стандарта по специальности среднего профессионального образования 35.02.05 Агрономия и предназначены для самостоятельного изучения дисциплины и проведения практических занятий по темам курса, позволяют получить теоретические знания и выработать необходимые практические навыки.

Рецензент: к.с.-х.н., доцент кафедры химии, биотехнологии и физиологии растений Брянский ГАУ Чекин Г.В.

Рекомендовано к изданию решением Методической цикловой комиссии общепрофессиональных дисциплин, протокол №4 от 25 февраля 2016 г.

© Брянский ГАУ, 2016

© Суделовская А.В., 2016

ВВЕДЕНИЕ

Основы аналитической химии – наука о методах анализа веществ, наряду с общей, неорганической, физической химией, она является частью химической науки, изучает теоретические основы и методы химического анализа: устанавливает закономерности определения качественного состава вещества, т.е. из каких элементов, групп элементов или ионов состоит это вещество и количественного определения состава вещества, а также в каких количественных соотношениях находятся обнаруженные составные части в данном веществе.

Основная цель преподавания дисциплины – развить у студентов навыки аналитических приёмов, изучить теоретические основы качественного и количественного анализа, развить у студентов химическое мышление, чтобы будущий специалист смог 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: Устройство и оборудование лаборатории

Цели:

1. Изучить устройство и оборудование лаборатории

Материалы и оборудование:

- лабораторное оборудование, стеклянная и фарфоровая посуда общего назначения, спиртовки, газовые горелки, электронагревательные приборы
- инструкции по охране труда в кабинете химии, 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.

Составить таблицу.

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

Ход занятия:

Порядок работы в лаборатории:

На весь период практикума студенту отводится постоянное рабочее место. Работа в химической лаборатории проводится только тогда продуктивно, когда она выполняется сознательно с пониманием теоретического ее обоснования. В связи с этим 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.

Основные правила, которых надо придерживаться при работе в химической лаборатории

- 1) Не начинать осуществление опыта, пока не станет ясна цель его, пока не проверено наличие оборудования, необходимого для опыта.
- 2) При работе четко соблюдать порядок и последовательность проведения опытов
- 3) Соблюдать все необходимые меры предосторожности согласно инструкции по ТБ
- 4) Пользоваться реактивами, приготовленными для данной практической работы. Реактивы общего пользования, а также склянки с концентрированными растворами кислот и щелочей не уносить на рабочее место.
- 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.

ТЕХНИКА БЕЗОПАСНОСТИ ПРИ РАБОТЕ В ХИМИЧЕСКОЙ ЛАБОРАТОРИИ

При работе в химической лаборатории надо помнить, что 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 наклонятся над сосудом во избежание попадания брызг или частиц на лицо или одежду.

9) Не наклонятся 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. Уходя из лаборатории, проверять, закрыты ли краны газовых горелок.

18) Отработанные растворы кислот и щелочей нельзя сливать в канализацию. В лаборатории должны быть специальные сосуды для слива.

19) В случае воспламенения ЛВЖ быстро погасит горелку, выключить электронагревательные приборы, отставить сосуды с огнеопасными

веществами и принять следующие меры тушения: горящие жидкости прикрыть асбестовым одеялом или засыпать песком.

20) 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 лабораторной 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.

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 °С), чем спиртовые горелки

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

Печь муфельная: для получения температуры 600-1000°C применяют электрические печи. Муфельная печь состоит из четырехугольного каркаса, открытого с одной стороны, изготовленного из огнеупорной глины. Каркас снаружи 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 °С. Для проведения опытов при высоких температурах используют *кварцевую посуду*. Кварцевое стекло содержит 99.95% оксида кремния (IV), температура размягчения его 1650 °С

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 $1/3$ 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 $1/3$ 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, вода 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, 1000мл.

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 остаток 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 10мл до 2л. 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 100,50,25,10,5,3,2,1мл. Градуированные пипетки имеют деления и выпускаются на 25, 10, 5, 2, 1мл. 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 заключении 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 растиранием с аммоний роданидом (написать уравнение реакции).

Пирохимические реакции.

Проба окрашивания пламени. Платиновую или нихромовую петлю погружают в концентрированную соляную кислоту, прокалывают, 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 образовании осадков. Осадки характеризуют цветом и растворимость в кислотах, щелочах, солях аммония и других реактивах.

Пример осаждение соляной кислотой катионов серебра и свинца.

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

Микрористаллоскопические реакции.

При проведении некоторых аналитических реакций образуются осадки, состоящие из отдельных кристаллов. Их форму и цвет исследуют под микроскопом. На предметное стекло помещают каплю исследуемого раствора и рядом - 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. Предмет аналитической химии, её задачи.
2. Задачи качественного анализа.
3. Методы качественного анализа.
4. Требования к химическим реактивам.
5. Требования и способы выполнения химических реакций.
6. Важнейшие операции в качественном анализе.
7. Классификация катионов на аналитические группы.
8. Классификация анионов на аналитические группы.
9. Дробный и систематический анализ.

Анализ неизвестного вещества, растворимого в воде

В основе 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.

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⁺

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

Аналитической химией называют науку о методах анализа вещества. Анализ вещества может проводиться с целью установления качественного или количественного его состава. В соответствии с этим различают качественный и количественный анализ.

Качественный анализ позволяет установить, из каких химических элементов состоит анализируемое вещество, какие ионы или молекулы входят в его состав. Качественный анализ большей частью основывается на превращении анализируемого вещества в какое-нибудь новое соединение, обладающее характерными свойствами: цветом, определенным физическим состоянием, кристаллической или аморфной структурой, специфическим запахом и т.п. Химическое превращение, происходящее при этом, называют *качественной аналитической реакцией*, а вещества, вызывающие это превращение, называют *качественными реактивами*.

Метод анализа, основанный на применении реакций, при помощи которых можно в любой последовательности обнаружить искомые ионы в отдельных порциях исходного раствора называют **дробным анализом**. Если же открытию того или иного иона мешают другие ионы, то прибегают к **систематическому** ходу анализа.

При выполнении систематического анализа из анализируемой смеси выделяют группы ионов, используя для этого **групповые реактивы** - это соединения, дающие общую реакцию с большой группой ионов.

На отношении к действию определенных групповых реактивов основана аналитическая классификация ионов, которая может быть различной в разных методах систематического анализа.

Предлагаемая классификация построена на основе **кислотно-щелочного метода** и делит все катионы на 6 групп. Деление основано на отношении катионов к щелочам, кислотам и гидроксиду аммония.

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.

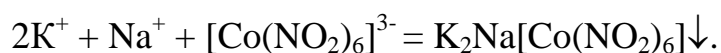
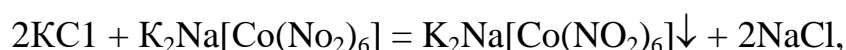
К первой аналитической группе катионов относятся катионы натрия, калия и аммония (K^+ , Na^+ , NH_4^+).

Общая характеристика группы Большинство солей, образованных катионами K^+ , Na^+ , NH_4^+ , растворимы в воде. Растворимы также и гидроксиды этих катионов. Гидроксиды калия и натрия являются сильными основаниями, гидроксид аммония относят к слабым основаниям. Соли натрия и калия (сульфаты, нитраты, хлориды) гидролизу не подвергаются, соли же аммония и сильных кислот гидролизуются (в результате гидролиза растворов этих солей создается кислая среда). Водные растворы солей катионов I группы бесцветны. Группового реактива I группа катионов не имеет.

Реакции обнаружения катионов I группы

Реакции катиона калия

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

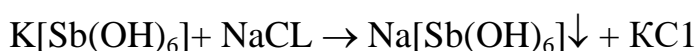


Выполнение опыта: к 1-2 каплям соли калия добавляют 2-3 капли предварительно приготовленного раствора натрия гексанитрокобальтата (III), раствор перемешивают. Реакцию нужно вести в слабо-кислой (уксусной) или нейтральной среде. Сильные кислоты разрушают реактив с выделением азотистой кислоты. Щелочная 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 в виду, 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.

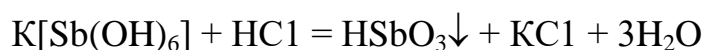
Реакции катиона натрия

Гексагидроксостибнат (V) калия $K[Sb(OH)_6]$ с катионом натрия в нейтральных и слабощелочных растворах образует белый кристаллический осадок $Na[Sb(OH)_6]$:

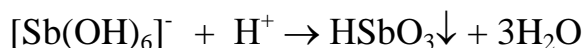


С повышением температуры растворимость $Na[Sb(OH)_6]$ значительно увеличивается. В разбавленных щелочах этот осадок не растворяется, а с минеральными кислотами вступает в химическое взаимодействие реагент с

образованием ортосурьмяной кислоты, которая тотчас же разлагается с выделением метасурьмяной кислоты в виде аморфного осадка:



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



Образующийся при этом осадок аморфный

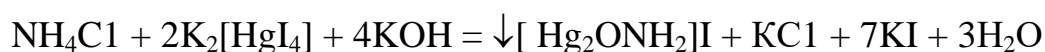
Реакции катиона NH_4^+

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.

Реактив Несслера ($K_2[HgI_4]$ + 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, железа (III) гидроксид - красно-бурого цвета).

Вопросы и задания для самостоятельной работы студентов:

- 1 Почему NH_4^+ рассматривают с группой s-элементов?
- 2 Какое применение находят в медицине и биологической практике соли K^+ , Na^+ , NH_4^+ ?
- 3 Какими реакциями обнаруживают K^+ , Na^+ , NH_4^+ ?
- 4 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.

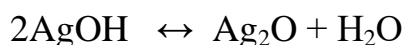
Цель: Подготовить студентов к изучению основ качественного анализа, к самостоятельному выполнению систематического анализа смеси катионов второй аналитической группы, а также анализу смеси катионов I и II групп.

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.

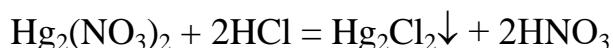
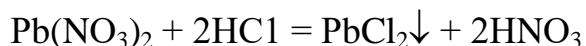
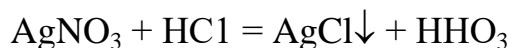
Соляная кислота с ионами серебра, свинца, ртути (I) образует трудно растворимые осадки хлоридов. Так как остальные катионы, изучаемые нами, не дают нерастворимых хлоридов, соляная кислота может быть использована в качестве группового реактива на катионы II группы.

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. $PbCl_2\downarrow$ - осадок кристаллический, $AgCl\downarrow$, $Hg_2Cl_2\downarrow$ - 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 $PbCl_2\downarrow$ 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 $PbCl_2\downarrow$ в горячей воде пользуются для отделения катиона свинца от катиона серебра ($AgCl\downarrow$ не растворяется в горячей воде). Нужно иметь в виду, что $PbCl_2\downarrow$ в значительной мере растворим и в холодной воде и поэтому групповой реактив HCl не полностью осаждает ионы свинца.

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

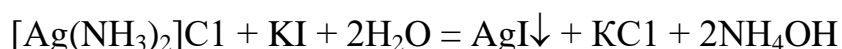


Комплексную соль серебра можно разрушить:

1) действием азотной кислоты:



2) действием иодида калия



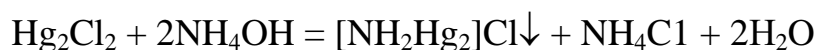
В первом случае выпадает осадок белого цвета, во втором случае - осадок бледно-желтого цвета. Реакцию растворения хлорида в избытке аммония гидроксида с последующим разрушением комплексного аммиака серебра

одним из указанных способов используют в качестве реакции обнаружения иона серебра.

Выполнение опыта: к полученному осадку серебра хлорида прибавляют 2 н. 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:

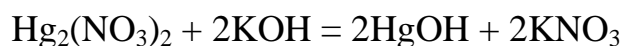


Следовательно, если обработать осадок Hg_2Cl_2 (белого цвета) раствором аммиака, то, вследствие указанной реакции, осадок приобретает черную окраску. Эта реакция характерна на ионы одновалентной ртути и служит для их обнаружения.

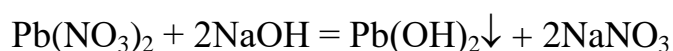
Едкие щелочи (NaOH или KOH) образуют с катионами II группы осадки. Ионы серебра образуют со щелочью бурый осадок оксида серебра, нерастворимый в избытке щелочи:



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 (Ca^{2+} , Sr^{2+} , Ba^{2+})

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

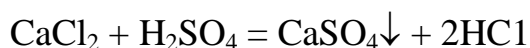
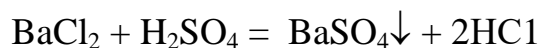
Групповым реактивом на катионы III группы является разбавленная серная кислота.

Действие группового реактива – H₂SO₄

Разбавленная серная кислота с катионами кальция, бария, стронция образует белые кристаллические осадки сульфатов. Эти осадки практически нерастворимы в воде, в щелочах и кислотах. Но растворимость их в воде очень различна. Так, $K_S(\text{BaSO}_4) = 1 \cdot 10^{-10}$; $K_S(\text{CaSO}_4) = 2,5 \cdot 10^{-5}$; $K_S(\text{SrSO}_4) = 2,8 \cdot 10^{-7}$.

Из этого следует, что при действии серной кислоты на разбавленные растворы солей бария, стронция, кальция, бария сульфат выпадает мгновенно, стронция сульфат постепенно, сульфат же кальция практически не образуется, так как произведение концентраций ионов кальция и сульфат-ионов не достигает величины константы растворимости кальция сульфата (для понижения растворимости CaSO₄ необходимо добавить ацетон или спирт).

Для проведения опыта берут три пробирки; в одну из них добавляют соль бария, в другую - соль кальция. В каждую пробирку добавляют серную кислоту:



Осадок CaSO₄↓ выпадает только в присутствии спирта или ацетона.

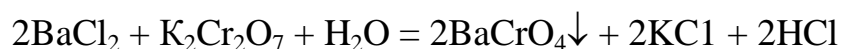
Отсюда следует, что если осаждение смеси катионов Ca²⁺, Ba²⁺ производить не серной кислотой, а избытком раствора (NH₄)₂SO₄, то осаждение ионов кальция не происходит.

Реакции обнаружения катионов Ba²⁺

Дихромат калия K₂Cr₂O₇ образует с ионами бария и стронция осадки - хроматы бария BaCrO₄, стронция SrCrO₄ желтого цвета. Причиной того, что выпадает не бихромат, а хромат, является следующее: в растворе K₂Cr₂O₇ наряду с ионами Cr₂O₇²⁻ образуются и ионы CrO₄²⁻:

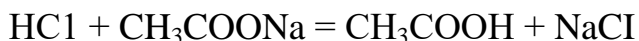


Концентрация ионов CrO₄²⁻ достаточна для того, чтобы K_S(BaCrO₄) оказывалось превышенным раньше, чем достигается K_S(BaCr₂O₇). Уравнение данной реакции приведено в общем виде:

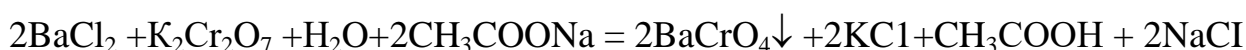


Желтый осадок BaCrO₄↓ растворим в минеральных кислотах (кислотах HCl, HNO₃), но нерастворим в уксусной кислоте.

Выполнение опыта: к 2-3 каплям раствора соли бария добавляют 3-5 капли ацетата натрия и 1-2 капли дихромата калия. Так как осадок BaCrO_4 растворим в сильных кислотах, а при образовании осадка образуется сильная кислота (см. уравнение реакции), то для полного осаждения нужно заменить сильную соляную кислоту уксусной. Для этого добавляют в раствор 3-5 капель ацетата натрия:



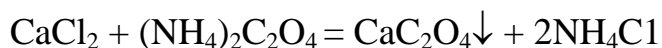
Уравнение реакции осаждения калия дихроматом в этом случае будет следующим:



Второй катион III группы - ион Ca^{2+} осадка с дихроматом не дает (в чем необходимо убедиться на опыте и поэтому *реакция с калия дихроматом является не только реакцией обнаружения иона бария, но применяется для отделения ионов бария от ионов кальция*).

Реакции обнаружения катионов Ca^{2+}

1. Оксалатаммония - $(\text{NH}_4)_2\text{C}_2\text{O}_4$ с ионами кальция образует белый кристаллический осадок кальция оксалата:

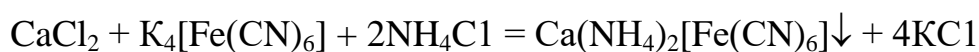


Осадок не растворяется в уксусной кислоте, но растворяется в минеральных кислотах (HCl , HNO_3).

Ионы бария, стронция дают с аммония оксалатом тоже белый кристаллический осадок, растворимый не только в минеральных кислотах, но и в уксусной кислоте. Из этого следует, что *обнаружить ион кальция с помощью оксалат-иона можно лишь в отсутствии ионов бария*.

Выполнение опыта: к 2-3 каплям солей кальция, бария, добавляют по 1-2 капли оксалата аммония. Убеждаются в нерастворимости оксалата кальция в уксусной кислоте и в растворимости оксалата бария в ней. Проверяют растворимость оксалатов кальция, бария в минеральных кислотах.

2. Гексацианоферрат (II) калия- $\text{K}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6]$ в присутствии катионов аммония образует при нагревании белый кристаллический осадок двойной соли кальция - аммония гексацианоферрата (II):



Выполнение опыта: к раствору, содержащему катионы кальция, приливают небольшое количество растворов $\text{K}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6]$ и NH_4Cl , затем нагревают до кипения.

Однако указанная реакция недостаточно чувствительна; кроме того, катионы бария при высокой их концентрации с калия гексацианоферратом (II) также образуют аналогичный осадок. Все катионы остальных аналитических групп (за исключением первой) также образуют осадки с этим реактивом. Поэтому указанная реакция для обнаружения Ca^{2+} широкого применения в химическом анализе не имеет.

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 $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$?
- 4 Выпадет ли осадок бария сульфата при сливании равных объемов миллимолярных растворов бария хлорида и серной кислоты? $K_s(\text{BaSO}_4) = 1,1 \cdot 10^{-10}$.

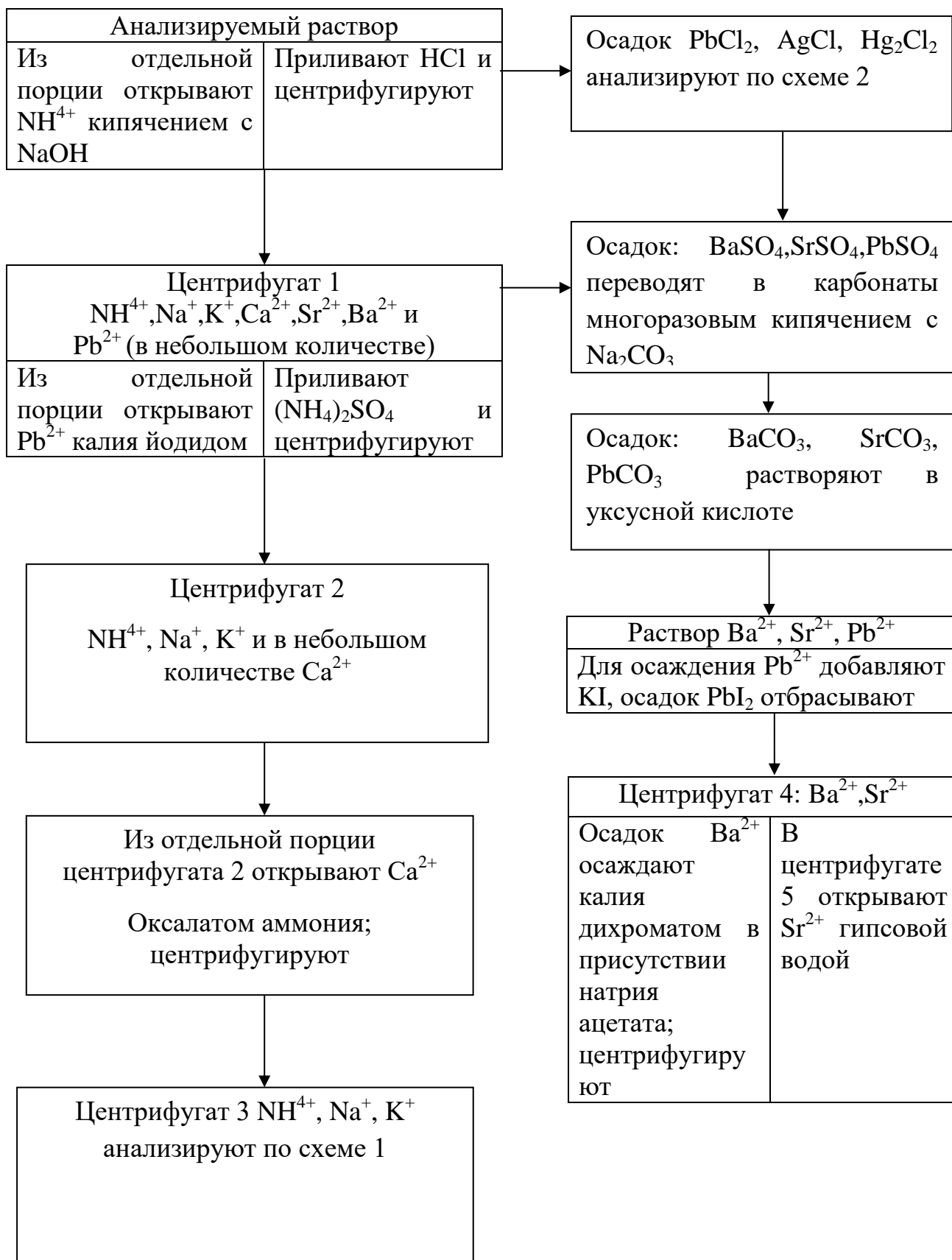
ТЕМА: Систематический анализ смеси катионов

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:

- К слабым электролитам относятся;
 - H_3PO_4 ;
 - HCl ;
 - H_2SO_4 .
- Гидролиз солей, образованных сильным основанием и слабой кислотой имеет:
 - pH, равное 7;
 - pH, больше 7;
 - pH, меньше 7.
- К факторам, усиливающим гидролиз солей относят:
 - pH раствора;
 - Константа диссоциации соли;
 - Температура.
- Металлические «корольки» получают:
 - При прокаливании анализируемых минералов на древесном угле с помощью паяльной трубки;
 - Сплавлением исследуемого вещества с гидрофосфатом аммония;
 - Методом растирания.
- Для титрования слабой кислоты сильным основанием используют индикаторы:
 - Метиловый оранжевый и метиловый красный;
 - Фенолфталеин;
 - Хромоген черный;
- Для практически полного осаждения иона достаточно:
 - Полуторного избытка осадителя;
 - Большой избыток осадителя;
 - Зависит от количества реагирующих веществ
- Для отделения мелкокристаллических осадков используют:
 - с черной (красной) лентой;
 - с синей лентой;
 - с белой лентой фильтровальную бумагу.
- Катионы алюминия можно обнаружить действием:
 - Гидроксида аммония;
 - Сухим путем или действием нитрата кобальта;
 - Ацетата натрия.
- Групповым реагентом первой аналитической группы является:
 - Сульфат бария;
 - Хлорид бария;
 - Нитрат серебра.
- С увеличением ионной силы раствора, коэффициенты активности ионов:
 - Увеличивается;
 - Уменьшается;
 - 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
(Al^{3+} , Cr^{3+} , Zn^{2+} , Sn^{2+} , Sn^{4+} , As^{3+} , As^{5+})

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.

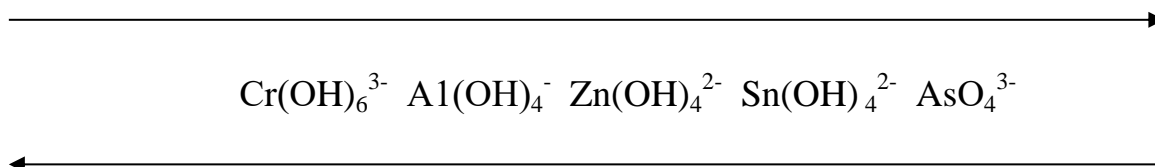
К четвертой аналитической группе катионов относятся катионы Al^{3+} , Cr^{3+} , Zn^{2+} , Sn^{2+} , Sn^{4+} , As^{3+} , As^{5+} . Для катионов этой группы характерным является то,

что в щелочной среде они переходят в форму соответствующего кислотного остатка, например:



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

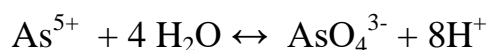
увеличение кислотных свойств



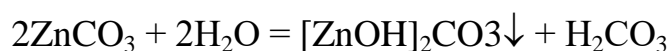
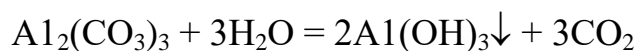
увеличение основных свойств

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-} :



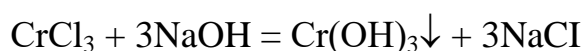
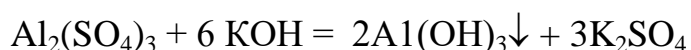
Все соли хрома, алюминия и цинка также, в известной степени подвергаются гидролизу: водные растворы их хлоридов в той или иной мере являются кислыми, а их карбонаты под действием воды образуют соответствующие гидроксиды или (в случае цинка) переходят в основные соли:



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.

Общепроаналитические реакции катионов группы амфотерных гидроксидов

1. **Едкие щелочи** со всеми катионами IV группы (за исключением мышьяка) образуют аморфные осадки гидроксидов, которые в избытке щелочи легко растворяются с образованием соответствующих комплексных солей:

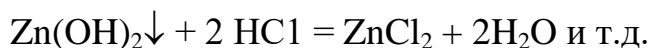
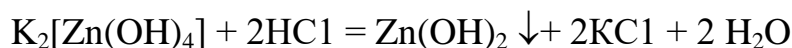


и далее (в избытке едкой щелочи):

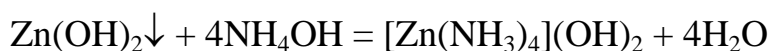


Гидроксиды алюминия, цинка и олова белого цвета, а гидроксид хрома имеет серо-зеленую окраску.

Под действием кислот происходит разрушение щелочных растворов указанных гидроксидов. При этом образующийся вначале осадок соответствующего гидроксида в избытке кислоты растворяется:



Под действием раствора аммиака катионы алюминия, хрома, цинка и олова также образуют осадки соответствующих гидроксидов, из которых цинка гидроксид, в отличие от остальных гидроксидов этой группы, в избытке аммиака легко растворяется с образованием комплексной соли аммиаката цинка:



Как уже было отмечено выше, из этой группы гидроксидных соединений хромиты обладают наиболее слабым, а арсениты и арсенаты -наиболее сильными кислотными свойствами.

Цинкаты и, в особенности, станниты, станнаты, арсенаты и арсениты более устойчивы, чем хромиты и алюминаты и из щелочных растворов осадков не образуют ни при каких условиях.

Отличительной особенностью гидроксида хрома (III) является его способность соосаждать и соосаждаться вместе с гидроксидами других

металлов и, в связи с этим, в присутствии некоторых катионов (главным образом, цинка, кобальта, никеля) почти полная нерастворимость его в избытке едких щелочей. Например:

1) Гидроксид хрома (III) $\text{Cr}(\text{OH})_3$ и гидроксид цинка $\text{Zn}(\text{OH})_2$ порознь очень легко растворяются в разбавленной едкой щелочи; если же катионы хрома и цинка присутствуют совместно, то полученный при действии на них едкой щелочи осадок гидроксидов нерастворим даже в большом избытке осадителя.

2) Ни катионы хрома, ни катионы цинка не образуют осадка при действии на них ацетата натрия. Однако, если катионы Cr^{3+} и Zn^{2+} присутствуют в растворе совместно, то при взаимодействии их с ацетатом натрия из раствора немедленно выпадает осадок, почти нерастворимый в едких щелочах; аналогичное явление наблюдается при сочетаниях $\text{Cr}^{3+}/\text{Ni}^{2+}$ и $\text{Cr}^{3+}/\text{Co}^{2+}$.

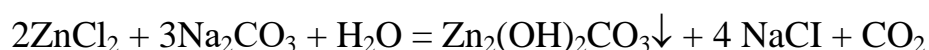
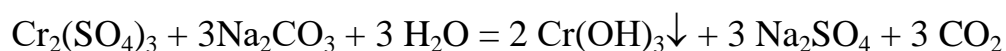
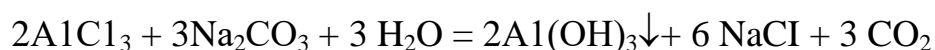
Отмеченные свойства некоторых амфотерных гидроксидов и их щелочных растворов нередко используются в химическом анализе для выделения и обнаружения из растворов катионов, соответствующих этим гидроксидам. Так, например:

1) если при действии на раствор, содержащий смесь катионов IV группы, разбавленной едкой щелочью, окажется, что полученный вначале осадок в избытке щелочи не растворяется, это является признаком того, что в растворе присутствуют и катионы хрома, и катионы цинка; если же осадок в избытке разбавленной щелочи растворяется - один из этих катионов в растворе отсутствует.

2) если на смесь катионов IV группы действовать избытком аммиака, то катионы хрома, алюминия и олова при этом перейдут в осадок, а мышьяк и значительная часть цинка останутся в растворе в виде AsO_4^{3-} или AsO_3^{3-} и, соответственно, $[\text{Zn}(\text{NH}_3)_4]^{2+}$.

3) если из раствора требуется удалить катионы цинка, то для этого следует добавить, примерно, эквивалентное количество какой-либо соли хрома и подействовать на этот раствор избытком разбавленной едкой щелочи: при этом весь цинк практически будет соосажден с гидроксидом хрома и т.д.

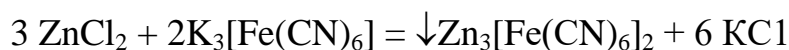
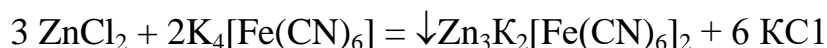
2. **Карбонаты натрия и калия** осаждают катионы алюминия, хрома и олова в виде соответствующих гидроксидов, а катионы цинка - в виде основных солей переменного состава; мышьяк при этом осадка не образует:



Все эти осадки растворимы в избытке едкой щелочи, а основные

ацетатные соли цинка, кроме того, и в растворе аммиака (особенно легко - в присутствии NH_4Cl).

3. Гексацианоферрат (II) калия и гексацианоферрат (III) калия образуют осадки только с цинком в виде соответствующих цианидных солей и с оловом - в виде его гидроксида:



Осадки гексацианоферрата (II) калия-цинка гексацианоферрата (III) калия-цинка в воде и разбавленных кислотах практически нерастворимы, вследствие чего реакции катионов цинка с этими растворами дают возможность открывать ничтожно малые концентрации катионов.

Реакции обнаружения катионов алюминия (Al^{3+})

1. *Кристаллический хлорид аммония NH_4Cl* или насыщенный раствор этой соли, взятый в избытке, осаждает $\text{Al}(\text{OH})_3$ из щелочного раствора, содержащего гидроксокомплекс (гидроксокомплекс получается при прибавлении раствора щелочи к раствору соли Al^{3+} до полного растворения выпадающего осадка):



При этом $\text{Al}(\text{OH})_3$ в присутствии NH_4Cl не растворяется, т.к. K_s° ($\text{Al}(\text{OH})_3$) - величина сравнительно небольшая.

Выполнение опыта: В пробирку поместить 5 капель раствора соли алюминия и прибавить 1 каплю раствора NaOH . Прибавить в пробирку щелочь до полного растворения осадка. Затем к раствору образовавшегося гидроксокомплекса прибавить насыщенный раствор NH_4Cl . Раствор нагреть или прокипятить до полного удаления аммиака.

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



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

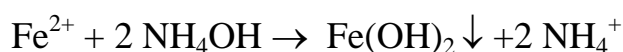
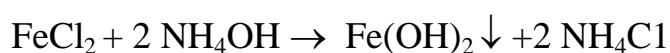
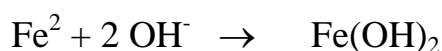
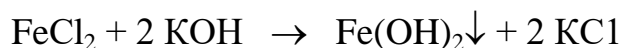
Цель: Ознакомить студентов с характерными и специфическими реакциями катионов V аналитической группы. Подготовить студентов к самостоятельному выполнению систематического анализа смеси катионов пятой аналитической группы.

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.

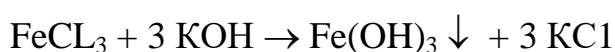
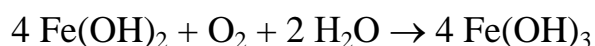
К пятой аналитической группе катионов относятся катионы Fe^{2+} , Fe^{3+} , Mn^{2+} , Bi^{3+} , Mg^{2+} .

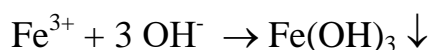
Действие общих групповых реагентов

Едкие щелочи и раствор аммиака осаждают из растворов солей железа, марганца, магния и висмута соответствующие им гидроксиды:

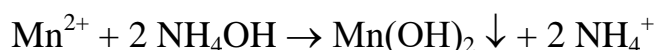
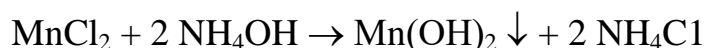
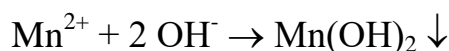
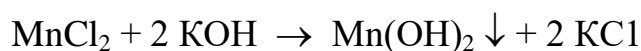


Гидроокись железа (II) зеленоватого цвета, на воздухе очень быстро окисляется до гидроксида железа (III), вследствие чего его окраска постепенно переходит в бурую:

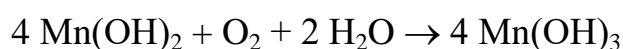




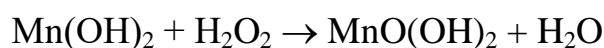
Гидроксид железа(III) темно-бурого цвета, на воздухе и при нагревании в водной среде устойчив.



Гидроксид марганца (II) белого цвета, на воздухе окисляется до гидроксида марганца (III) $\text{Mn}(\text{OH})_3$:

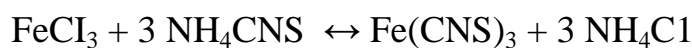


При действии на гидроксид марганца (II) окислителями образуется гидроксид марганца (IV) темно-бурого цвета:



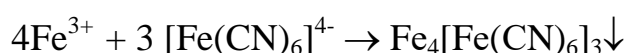
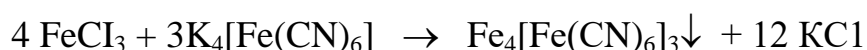
Реакции обнаружения катионов железа (III)

1. Роданид аммония NH_4CNS или калия KCNS с катионами Fe^{3+} образует роданид железа (III), обладающий интенсивной кроваво-красной окраской:



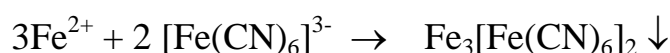
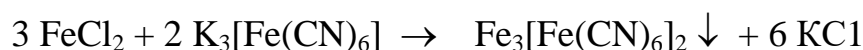
Этой реакцией Fe^{3+} может быть обнаружен в присутствии любых катионов.

2. Гексацианоферрат (II) калия $\text{K}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6]$ (желтая кровавая соль) образует с катионами трехвалентного железа темно-синий осадок берлинской лазури:



Реакции обнаружения катионов железа (II)

1. Гексацианоферрат железа (III) калия $\text{K}_3[\text{Fe}(\text{CN})_6]$ (красная кровавая соль) образует с катионами Fe^{2+} осадок турнбулевой сини:

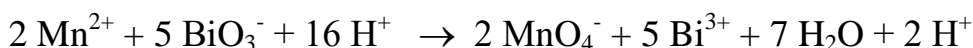
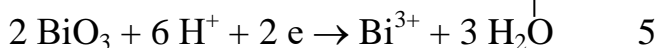
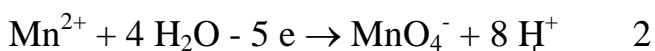
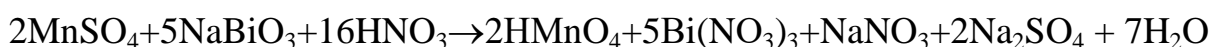


Обнаружению катионов Fe^{2+} и Fe^{3+} двумя последними реакциями мешают Mn^{2+} , Bi^{3+} , Hg^{2+} , Cu^{2+} , Co^{2+} , Ni^{2+} . Предельная открываемая концентрация катионов железа этими реактивами равна 30 мг/л.

Реакции обнаружения катионов марганца (Mn^{2+})

Наиболее характерной реакцией на Mn^{2+} , дающей возможность обнаруживать его следы даже в присутствии смеси катионов всех аналитических групп, является реакция окисления до перманганат-иона MnO_4^- , обладающего интенсивной малиновой окраской. Для этого применяются различные окислители (PbO_2 , NaBiO_3 , $(\text{NH}_4)_2\text{S}_2\text{O}_8$ и другие), окислительный потенциал которых выше 1,52 В.

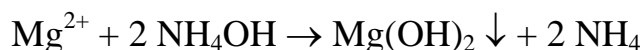
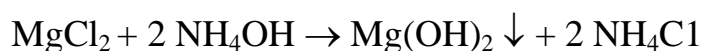
Окисление Mn^{2+} висмутатом натрия протекает по уравнению:



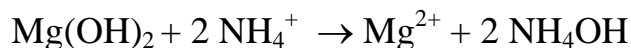
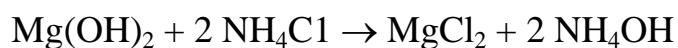
Выполнение опыта: в пробирку кладут небольшое количество (взятое на кончике шпателя) порошка NaBiO_3 , приливают 5-6 мл 2 н HNO_3 и 1-2 капли исследуемого раствора. При наличии в растворе катионов Mn^{2+} жидкость окрашивается в малиновый цвет.

Реакции обнаружения катионов магния (Mg^{2+})

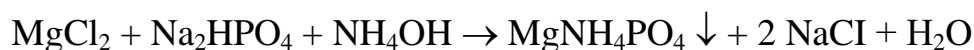
1. *Образование фосфата магния-аммония MgNH_4PO_4 .* К раствору соли магния приливают NH_4OH до прекращения образования осадка гидроксида магния:



Затем сюда же приливают раствор NH_4Cl до полного растворения полученного магния гидроксида:

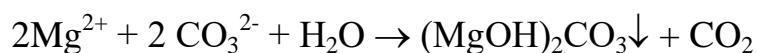
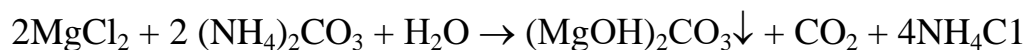


К полученному аммонийному раствору магниевой соли по каплям приливают разбавленный раствор Na_2HPO_4 . При этом из раствора выпадают мелкие белые кристаллы MgNH_4PO_4 :



Предельная отбываемая концентрация катионов этой реакцией равна 1,2 мг/л.

2. *Образование гидрокарбоната магния $(\text{MgOH})_2\text{CO}_3$.* Гидрокарбонат магния выпадает из раствора в виде белого аморфного осадка:

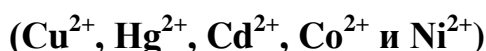


Приведенные реакции на катионы магния не являются специфическими и позволяют обнаруживать данный катион *только после его выделения из смеси других катионов.*

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; $K(\text{II})\text{Fe}(\text{OH})_2 = 1,3 \cdot 10^{-4}$.

ТЕМА: Анализ катионов шестой аналитической группы

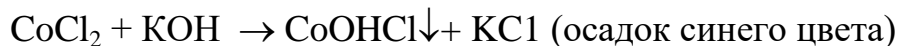
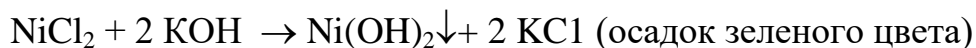
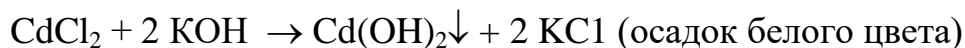
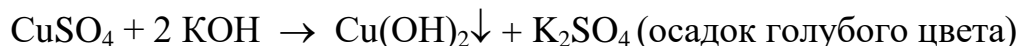


Цель: Ознакомить студентов с характерными и специфическими реакциями катионов VI аналитической группы, а также с проведением систематического анализа смеси катионов VI группы. Подготовить студентов к самостоятельному выполнению систематического анализа смеси катионов VI аналитической группы.

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.

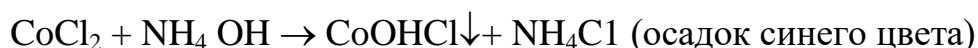
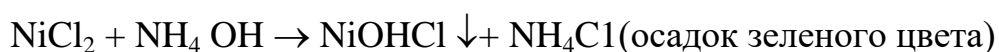
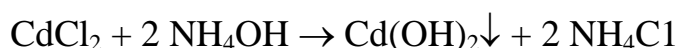
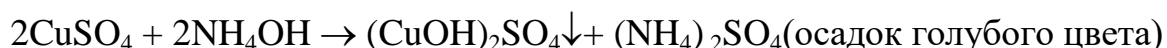
К шестой аналитической группе катионов относятся катионы Cu^{2+} , Hg^{2+} , Cd^{2+} , Co^{2+} и Ni^{2+} . Из характеристики катионов данной группы известно, что все они со щелочами образуют осадки, растворимые в избытке водного раствора аммиака с образованием соответствующих комплексных солей - аммиакатов.

1. **Едкие щелочи (NaOH, KOH)** со всеми катионами шестой группы образуют аморфные осадки или оксидов (Hg^{2+}), или гидроксидов (Cu^{2+} , Cd^{2+} , Ni^{2+}), или гидроксоослей (Co^{2+}):

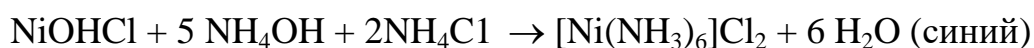
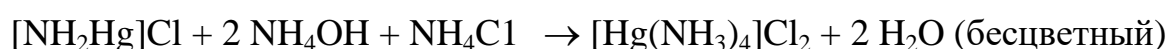
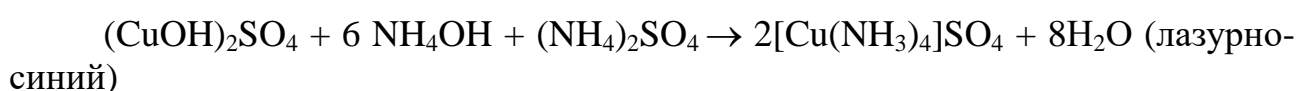


Эти осадки растворяются в минеральных кислотах и водном растворе аммиака (кроме HgO , который в NH_4OH нерастворим).

2. **Раствор аммиака NH_4OH (не в избытке)** осаждает катионы шестой группы в виде трудно растворимых соединений:



Все осадки растворимы в минеральных кислотах, аммиаке и солях аммония:



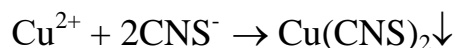
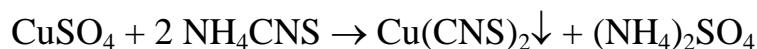
Реакции обнаружения катионов меди (Cu^{2+})

1. *Взаимодействие катионов меди с аммиаком.*

Как уже отмечалось выше, катионы Cu^{2+} в избытке раствора аммиака переходят в комплексный ион $[\text{Cu}(\text{NH}_3)_4]^{2+}$ который обладает характерным лазурно-синим цветом. Если в растворе имеется Ni^{2+} в значительной концентрации по сравнению с Cu^{2+} , то окраска аммиаката никеля будет

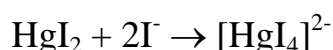
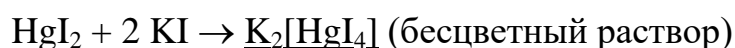
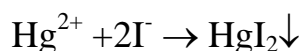
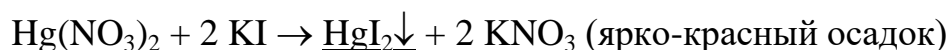
маскировать окраску медно-аммиачной комплексной соли. В таком случае катионы меди следует предварительно выделить из раствора.

2. При взаимодействии с роданидом аммония NH_4CNS катионы меди (II) образуют черный осадок, который постепенно бледнеет вследствие его разложения:



Реакции обнаружения катионов ртути (II) (Hg^{2+})

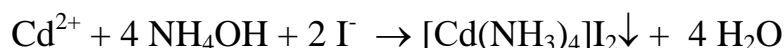
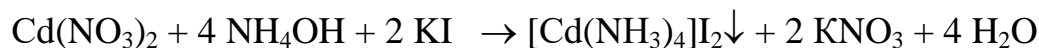
Реагентом на Hg^{2+} является KI, образующий ярко-красный осадок HgI_2 , растворимый в избытке реагента:



Применяя микроспособы, можно использовать эту реакцию для открытия Hg^{2+} в присутствии всех катионов любых аналитических групп. Один из таких способов заключается в том, что в раствор осторожно погружают кончик стеклянной палочки, смоченной раствором KI, при этом вокруг палочки образуется яркое оранжево-красное кольцо HgI_2 , которое очень быстро исчезает.

Реакции обнаружения катионов кадмия (Cd^{2+})

Катионы кадмия с избытком KI и NH_4OH образуют белый осадок комплексной соли $[Cd(NH_3)_4]I_2$:



Открытию Cd^{2+} этой реакцией не мешают ни один из других катионов. Открываемая концентрация составляет не менее 50-100 мг/л.

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 аммиакатов. 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. свежесажженный 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.

<p>Анализируемый раствор (может содержать осадок)</p> <ol style="list-style-type: none"> 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. 	
<p>Фильтрат I: щелочной раствор AsO_4^{3-}, AlO_2^-, SnO_3^{2-}, CrO_4^{2-}, ZnO_2^{2-}.</p> <p>Нейтрализуют соляной кислотой (до появления осадка), приливают раствор Na_2CO_3 и фильтруют</p>	<p>Осадок I: 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>

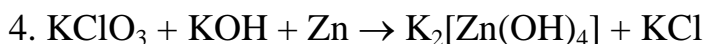
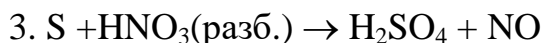
<p>Фильтрат 2: CrO_4^{2-} и AsO_4^{3-}</p> <p>В отдельных порциях открывают:</p> <p>Ионы CrO_4^{2-} - дальнейшим окислением до CrO_5 (H_2CrO_6)</p> <p>Ионы AsO_4^{3-}:</p> <p>а) H_2S (в солянокислой среде)</p> <p>б) молибденовой жидкостью (в азотнокислой среде)</p>	<p>Осадок 2: $\text{Al}(\text{OH})_3$, $\text{Sn}(\text{OH})_4$, $\text{Zn}_2(\text{OH})_2\text{CO}_3$</p> <p>Растворяют в HCl.</p> <p>Открытие катионов Zn^{2+}, Al^{3+}, Sn^{4+} проводят по схеме анализа катионов IV аналитической группы</p>	<p>Фильтрат 3: аммиакаты катионов VI группы.</p> <p>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).</p> <p>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</p> <p>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.</p> <p>Первую часть растворяют в HCl и из раствора открывают ионы Fe^{3+}, Bi^{3+}.</p> <p>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 подробного анализа смеси анионов.

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 общеаналитические (характерные для одной аналитической группы) и специфические реакции.

Общепринятой аналитической классификации 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^- .

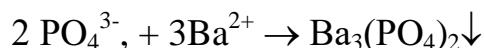
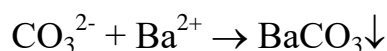
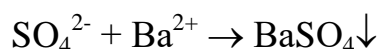
Аналитическая классификация анионов

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

Анионы первой аналитической группы

Опыт 1. Действие общего группового реактива (BaCl_2)

Осаждение анионов общим групповым реактивом может быть выражено следующими уравнениями:



Выполнение опыта: в 3 пробирки поместите по 5 капель растворов солей, содержащих анионы SO_4^{2-} , PO_4^{3-} , CO_3^{2-} , прибавьте по 3 капли раствора BaCl_2 . При выполнении опытов обратите внимание на цвет выпадающих осадков и сделайте соответствующие записи в лабораторных журналах.

Опыт 2. Отношение выпавших осадков к разбавленному раствору соляной кислоты

Все выпавшие в осадок соли, за исключением BaSO_4 , легко растворяются в растворах сильных кислот (HNO_3 или HCl), причем BaCO_3 с выделением соответствующего газа:



Выполнение опыта: в пробирку, содержащую осадок BaCO_3 добавьте 3-4 капли раствора 2 н. HCl .

Запишите уравнение реакции растворения осадка в растворе соляной кислоты в молекулярной и молекулярно-ионной формах. Объясните, почему бария сульфат нерастворим в растворе HCl ?

Специфические реакции анионов I аналитической группы

Опыт 1. Реакции карбонат-ионов (CO_3^{2-}) Важнейшей реакцией на карбонат-ион является реакция разложения карбонатов с помощью разбавленных минеральных кислот.

Выполнение опыта: в пробирку поместите 5 капель раствора карбоната натрия и прилейте 2 капли раствора соляной кислоты.

Что наблюдается? Приведите уравнение реакции в молекулярной и молекулярно-ионной формах.

Опыт 2. Реакции фосфат-ионов (PO_4^{2-})

Раствор нитрата серебра AgNO_3 образует с растворами солей фосфорной кислоты желтый осадок фосфата серебра, растворимый в азотной кислоте:

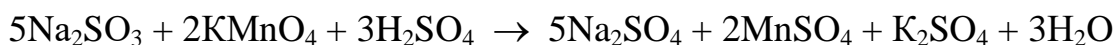


Написать уравнение реакции в молекулярно-ионной форме.

Выполнение опыта: в пробирку поместите 4-5 капель раствора гидрофосфата натрия и добавьте 5-7 капель раствора нитрата серебра.

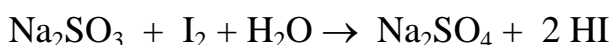
Опыт 3. Реакции сульфит-ионов (SO_3^{2-})

а) *Калия перманганат* в кислом растворе окисляет сульфит-ион в сульфат-ион, восстанавливаясь при этом до бесцветного иона Mn^{2+} :



Выполнение опыта: к 5-6 каплям раствора сульфита натрия прилейте 5-6 капель серной кислоты и 3-4 капли раствора калия перманганата. Наблюдайте обесцвечивание раствора.

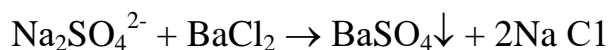
б) *Йодная вода* обесцвечивается сульфит-ионом вследствие восстановления I_2 до I^- :



Выполнение опыта: 5-6 капель раствора сульфитанатрия подкислите равным объемом 2 н. HCl и прилейте по каплям раствор иода до обесцвечивания раствора.

Опыт 4. Реакции сульфат-ионов (SO_4^{2-})

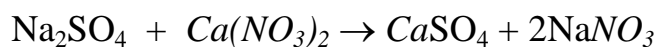
а) Реакция с BaCl_2 :



Образуется белый кристаллический осадок $\text{BaSO}_4 \downarrow$, не растворимый в кислотах и щелочах.

Выполнение опыта: 5-6 капель раствора сульфата натрия подкислите равным объемом 2 н. HCl и прилейте по каплям раствор хлорида бария.

б) Реакция с солями кальция: $Ca(NO_3)_2$

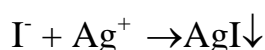
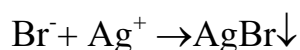
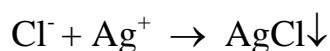


Выполнение опыта: 5-6 капель раствора сульфата натрия подкислите равным объемом 2 н. HCl и прилейте по каплям раствор нитрата кальция.

Анионы второй аналитической группы

Опыт 5. Действие общего группового реактива

Нитрат серебра в азотнокислой среде образует осадки со всеми анионами второй аналитической группы:



Выполнение опыта: внесите в четыре пробирки по 5-6 капель растворов солей, содержащих Cl^- , Br^- , I^- , CNS^- , добавьте по 2-3 капли 2 н. HNO_3 и по 2-3 капли раствора $AgNO_3$.

Отметьте цвет выпавших осадков. Сравните значение K_s , сделайте вывод о том, какой из осадков является наиболее растворимым, а какой - наименее.

Опыт 6. Отношение выпавших осадков солей серебра к раствору аммиака широко используется для обнаружения галогенид-ионов из их растворов.

Выполнение опыта: в пробирки с осадками $AgCl$, $AgBr$, AgI и добавьте избыток раствора аммиака.

Что наблюдается? Объясните, почему осадок хлорида серебра хорошо растворяется в избытке реактива с образованием комплексного аммиаката:



бромид серебра растворяется в аммиаке в незначительной степени:



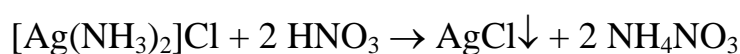
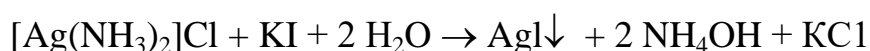
а иодид серебра практически не растворяется, даже при большом избытке NH_4OH .

Специфические реакции анионов II аналитической группы

Опыт 7. Реакции хлорид-ионов (Cl⁻)

Выполнение опыта: в пробирку поместите 3 капли раствора нитрата серебра, прибавьте 2 капли раствора хлорида натрия. К образовавшемуся осадку прилейте по каплям раствор NH₄OH до полного растворения осадка. Полученный раствор разделите на 2 пробирки. В первую добавьте 2-3 капли раствора иодида калия, а во вторую - 5-6 капель азотной кислоты.

Что наблюдается? Объясните, почему происходит разрушение комплексных соединений и выпадение осадков:



Отметьте цвет выпавших осадков. Приведите молекулярные и молекулярно-ионные уравнения проделанных реакций.

Анионы третьей аналитической группы

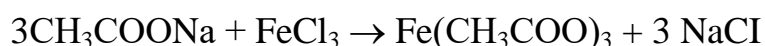
Опыт 8. Реакции нитрат-ионов (NO₃⁻)

Раствор дифениламина (C₆H₅)₂NH в концентрированной серной кислоте образует с нитрат-ионами интенсивно-синее окрашивание, вследствие окисления дифениламина образующейся азотной кислотой.

Выполнение опыта: на предметное стекло или в пробирку поместите 3 капли дифениламина в концентрированной серной кислоте и 2 капли раствора нитрата. Растворы смешайте стеклянной палочкой. Что наблюдается?

Опыт 9. Реакции ацетат-ионов (CH₃COO⁻)

Хлорид железа (III) FeCl₃ образует с раствором соли уксусной кислоты растворимую соль ацетат железа (III) чайно-красного цвета:



Выполнение опыта: к 5 каплям раствора натрия ацетата прибавить равный объем раствора железа (III) хлорида. Что наблюдается?

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?

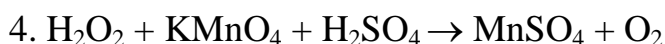
5 Какими реакциями можно обнаружить SO_4^{2-} , SO_3^{2-} , $\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$ при их совместном присутствии?

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

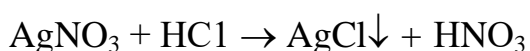
В основе гравиметрического анализа лежит закон постоянства состава, по которому отношение массы элементов, входящих в состав вещества, всегда одинаково, и закон эквивалентов, по которому массы элементов, участвующих в реакции, всегда обнаруживают постоянное и неизменное отношение друг к другу.

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

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

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

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

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 прокалывать. 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 BaCl₂ · 2H₂O, осаждая его в виде кристаллического осадка сульфата бария BaSO₄. В этом случае величина навески может быть определена из пропорции:

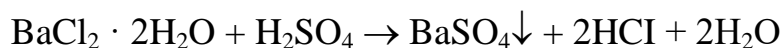
233,43 г BaSO₄ получаются из 244,31 г BaCl₂ · 2H₂O
 0,5 г BaSO₄ » » x г BaCl₂ · 2H₂O

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

Подобные вычисления не требуют большой точности. Навеска хлорида бария BaCl₂ · 2H₂O 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 BaCl₂ · 2H₂O равнялась 0,5234 г. Исходя из взятой навески, нетрудно рассчитать необходимое количество осадителя.

Согласно уравнению:



на 244,31 г BaCl₂ · 2H₂O идет 98,06 г H₂SO₄

на 0,5234 г BaCl₂ · 2H₂O » x г H₂SO₄

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

Далее перейдем от массы серной кислоты к ее объему. Предположим, что в лаборатории имеется 2 н. раствор серной кислоты H₂SO₄.

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

98,06 г H₂SO₄ содержится в 1000 мл раствора
 0,2101 г H₂SO₄ x мл

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

Таким образом, на осаждение бария из навески 0,5234 г BaCl₂ · 2H₂O потребуется 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.

Пример1. 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 $[Ba^{2+}] [SO_4^{2-}] = 1,08 \cdot 10^{-10}$, то концентрация каждого из них будет:

$$[Ba^{2+}] = [SO_4^{2-}] = \sqrt{1,08 \cdot 10^{-10}} \approx 10^{-5} \text{ (г-ион/л)}.$$

Растворимость: $BaSO_4 = [Ba^{2+}] = [SO_4^{2-}] = 1 \cdot 10^{-5} \text{ моль/л}$
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 $0,002334 \cdot 0,1 = 0,0002334 \text{ (г/100 мл)}$. 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.

Вопросы и задания для самостоятельной работы студентов:

- 1 Какие факторы влияют на полноту осаждения веществ из растворов?
- 2 При каком значении pH достигается практически полное осаждение $Cu(OH)_2$ и $Cd(OH)_2$?
- 3 Произведение растворимости PbS равно $PP = 1 \cdot 10^{-29}$. 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: Титриметрический 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 $w(\text{H}_2\text{SO}_4) = 20\%$ и $\rho = 1,14$ г/мл. Ответ: $C_M(\text{H}_2\text{SO}_4) = 2,33$ моль/л, $C_N(\text{H}_2\text{SO}_4) = 4,6$ моль/л, $C_m(\text{H}_2\text{SO}_4) = 2,55$ моль/л

Задача 2. Какой объем раствора серной кислоты с массовой долей H_2SO_4 30% ($\rho = 1219$ кг/м³) 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 % ($\rho = 1,19$ г/мл) нужно взять для приготовления 1 л 2н раствора? Определите титр раствора. Ответ: 161,5 мл; $7,3 \cdot 10^{-2}$ г/мл

Теоретические основы метода:

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

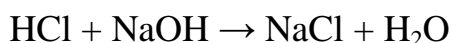
Титр – количество г. вещества содержащегося в 1 мл. раствора или эквивалентное определяемому веществу. Например, если титр H_2SO_4 равен

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.
- 5)



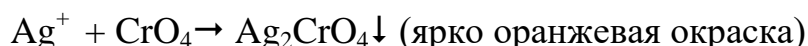
Главная задача титриметрического анализа – не только использовать раствор точно известной концентрации (титранты), но и правильно определить точку эквивалентности.

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: $\text{Ag}^+ + \text{Cl}^- \rightarrow \text{AgCl} \downarrow$



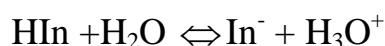
В колбу, где требуется определить ион хлора, добавляют небольшое количество соли K_2CrO_4 . Затем из бюретки постепенно добавляют исследуемое вещество, при этом первыми в реакцию вступают ионы хлора и образуется белый осадок (AgCl), т. е. $\text{PP AgCl} < \text{PP Ag}_2\text{CrO}_4$.

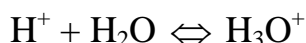
Таким образом, лишняя капля нитрата серебра даст ярко оранжевую окраску, т. к. весь хлор уже прореагировал.

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):

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 $c_{T_1}V_{T_1} - c_{T_2}V_{T_2}$.

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.

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

Вопросы и задания для самостоятельной работы студентов:

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

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



Список рекомендуемой литературы

1. Ищенко А.А. Аналитическая химия. М.: Академия, 2014.
2. Глинка Н.Л. Общая химия. М.: Юрайт, 2013.
3. Хаханина Т.И. Аналитическая химия. М.: Юрайт, 2014.
4. Ерохин Ю.М. Химия для профессий и специальностей технического и естественно-научного профилей. М.: Академия, 2013.
5. Гаршин А.П. Общая и неорганическая химия в схемах, рисунках, таблицах, химических реакциях. СПб.: Лань, 2011.
6. Павлов Н.Н. Общая и неорганическая химия. СПб.: Лань, 2011.

Содержание

Введение	3
Устройство и оборудование лаборатории	6
Раздел I. Качественный анализ	12
Анализ катионов первой аналитической группы (K^+ , Na^+ , NH_4^+)	16
Анализ катионов второй аналитической группы (Ag^+ , Pb^{2+} , Hg_2^{2+})	18
Анализ катионов III аналитической группы (Ca^{2+} , Sr^{2+} , Ba^{2+})	21
Систематический анализ смеси катионов I-III аналитических групп	24
Анализ катионов четвертой аналитической группы (Al^{3+} , Cr^{3+} , Zn^{2+} , Sn^{2+} , Sn^{4+} , As^{3+} , As^{5+})	26
Анализ катионов пятой аналитической группы (Fe^{2+} , Fe^{3+} , Mn^{2+} , Bi^{3+} , Mg^{2+})	30
Анализ катионов шестой аналитической группы (Cu^{2+} , Hg^{2+} , Cd^{2+} , Co^{2+} и Ni^{2+})	33
Анализ смеси катионов IV-VI аналитических групп	35
Качественный анализ анионов	39
Раздел II. Количественный анализ	43
Сущность гравиметрического анализа	
Титриметрический анализ. Метод кислотно-основного титрования (метод нейтрализации)	57
Список рекомендуемой литературы	51

Учебно-практическое издание

Алла Васильевна Суделовская

Учебно – методические указания

для практических занятий и самостоятельной работы студентов
по дисциплине ОП.06 Основы аналитической химии

Редактор Павлютина И.П.

Подписано к печати 28. 09. 2016 г. Формат 60x84 1/16.
Бумага печатная. Усл. п. л. 3,49. Тираж 25 экз. Изд. № 5114.

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