

БЕЛОРУССКИЙ ГОСУДАРСТВЕННЫЙ УНИВЕРСИТЕТ

А. Н. Трифонова И. В. Мельситова

КАЧЕСТВЕННЫЙ И КОЛИЧЕСТВЕННЫЙ АНАЛИЗ

ЛАБОРАТОРНЫЙ ПРАКТИКУМ

УЧЕБНО-МЕТОДИЧЕСКОЕ ПОСОБИЕ
ДЛЯ СТУДЕНТОВ
ХИМИЧЕСКОГО ФАКУЛЬТЕТА

Минск
«Издательский центр БГУ»
2011

УДК 543.06(076.5)
ББК 24.4я73
Т67

Рекомендовано
Ученым советом химического факультета
Белорусского государственного университета
13 сентября 2010 г., протокол № 1

Рецензенты:
доцент кафедры неорганической химии
Белорусского государственного университета,
кандидат химических наук, доцент *Д. И. Мычко*;
доцент кафедры аналитической химии
Белорусского государственного технологического университета,
кандидат химических наук, доцент *А. Е. Соколовский*

Трифорова, А. Н.

Т67 Качественный и количественный анализ. Лабораторный практикум :
учеб.-метод. пособие для студентов химического факультета / А. Н. Трифо-
нова, И. В. Мельситова. — Минск : Изд. центр БГУ, 2011. — 117 с.

ISBN 978-985-476-901-1.

В пособии рассматриваются основные химические методы обнаружения и определения неорганических веществ, приводятся схемы систематического анализа, а также важнейшие качественные реакции катионов и анионов.

Предназначено для студентов химических факультетов высших учебных заведений, обучающихся по специальности 1-31 05 01 «Химия (по направлениям)».

УДК 543.06(076.5)
ББК 24.4я73

ISBN 978-985-476-901-1

© Трифонова А. Н., Мельситова И. В., 2011

СОДЕРЖАНИЕ

ВВЕДЕНИЕ.....	5
Часть 1. КАЧЕСТВЕННЫЙ ХИМИЧЕСКИЙ АНАЛИЗ.....	6
СЕРОВОДОРОДНАЯ (СУЛЬФИДНАЯ) КЛАССИФИКАЦИЯ КАТИОНОВ.....	6
ЛАБОРАТОРНАЯ РАБОТА № 1 Изучение свойств катионов I и II аналитических групп.....	8
ЛАБОРАТОРНАЯ РАБОТА № 2 Систематический анализ смеси катионов I и II аналитических групп..	15
ЛАБОРАТОРНАЯ РАБОТА № 3 Изучение свойств катионов III аналитической группы.....	18
ЛАБОРАТОРНАЯ РАБОТА № 4 4.1 Систематический анализ смеси катионов III аналитической группы. Щелочно-пероксидный метод.....	31
4.2 Систематический анализ смеси катионов III аналитической группы. Сероводородный метод.....	33
ЛАБОРАТОРНАЯ РАБОТА № 5 Изучение свойств катионов IV и V аналитических групп.....	35
ЛАБОРАТОРНАЯ РАБОТА № 6 Систематический анализ смеси катионов I-V аналитических групп.....	47
ЛАБОРАТОРНАЯ РАБОТА № 7 Изучение свойств анионов I-III аналитических групп.....	54
ЛАБОРАТОРНАЯ РАБОТА № 8 Систематический анализ смеси анионов I-III аналитических групп.....	70
ЛАБОРАТОРНАЯ РАБОТА № 9 Анализ неизвестного неорганического вещества (смеси веществ).....	75

РАЗДЕЛЕНИЕ И ОБНАРУЖЕНИЕ КАТИОНОВ МЕТОДОМ БУМАЖНОЙ ХРОМАТОГРАФИИ.....	76
ЛАБОРАТОРНАЯ РАБОТА № 10 Анализ смеси катионов методом бумажной хроматографии.....	78
Часть 2. КОЛИЧЕСТВЕННЫЙ ХИМИЧЕСКИЙ АНАЛИЗ.....	79
2.1 ГРАВИМЕТРИЧЕСКИЙ МЕТОД АНАЛИЗА.....	79
ЛАБОРАТОРНАЯ РАБОТА № 11 Определение бария гравиметрическим методом.....	81
2.2 ТИТРИМЕТРИЧЕСКИЙ МЕТОД АНАЛИЗА.....	83
ЛАБОРАТОРНАЯ РАБОТА № 12 Кислотно-основное титрование.....	87
ЛАБОРАТОРНАЯ РАБОТА № 13 Окислительно-восстановительное титрование. Перманганатометрия. Бихроматометрия.....	94
ЛАБОРАТОРНАЯ РАБОТА № 14 Окислительно-восстановительное титрование. Иодометрия.....	99
ЛАБОРАТОРНАЯ РАБОТА № 15 Комплексонометрическое титрование.....	104
ЛАБОРАТОРНАЯ РАБОТА № 16 Зачетная (итоговая) задача. Анализ реального объекта: сплава, минерала, смеси солей.....	108
ПРИМЕРНАЯ ТЕМАТИКА СЕМИНАРСКИХ ЗАНЯТИЙ.....	109
ЛИТЕРАТУРА.....	117

ВВЕДЕНИЕ

Аналитическая химия – это наука, разрабатывающая теоретические основы и методы химического анализа. Главной практической задачей аналитической химии является определение состава веществ и их смесей.

Изучение аналитической химии занимает особое место в системе подготовки будущих химиков-исследователей, химиков-экологов и химиков-фармацевтов. Знание теории и способов выполнения химического анализа необходимо студентам химического факультета как для последующего изучения ряда общих дисциплин (физической химии, физико-химических методов анализа, коллоидной химии), так и для будущей практической деятельности, поскольку в любой области химической науки не обойтись без химического анализа. Это относится как к исследованию чистоты синтезированных веществ, так и определению равновесных концентраций в различных физико-химических процессах. Знание и владение химическими методами анализа необходимо для осуществления контроля сырья, полуфабрикатов и готовой продукции в химической и фармацевтической промышленности. Без аналитической химии невозможно существование службы экологического мониторинга.

Данное издание разработано в помощь студентам химического факультета при выполнении лабораторного практикума в рамках дисциплины «Аналитическая химия». В нем кратко рассматриваются основные теоретические положения качественного и количественного анализа, химические методы обнаружения и определения неорганических веществ, приводятся схемы систематического анализа катионов и анионов, важнейшие качественные реакции. Пособие также содержит непосредственное описание хода лабораторных работ по бумажной хроматографии, гравиметрическому и титриметрическому методам анализа.

Тем не менее, пособие построено таким образом, что не позволит механически следовать данному руководству. Студентам предстоит выполнить определенные задания самостоятельно, а также ответить на контрольные вопросы в конце каждой лабораторной работы. Вопросы и задания сформулированы таким образом, чтобы стимулировать студентов к самостоятельному и осознанному изучению предмета.

В пособии содержится также примерная тематика семинарских занятий по дисциплине «Аналитическая химия», отражающая основные разделы программы курса.

Часть 1. КАЧЕСТВЕННЫЙ ХИМИЧЕСКИЙ АНАЛИЗ

Качественный анализ представляет собой раздел аналитической химии, задачей которого является исследование методов идентификации ионов, химических соединений и их функциональных групп.

Большинство аналитических реакций проводят между растворами исследуемого вещества и реагента («мокрые» реакции). При выполнении реакции необходимо обращать внимание на условия их проведения: pH, температуру, концентрацию растворов. Условия проведения аналитической реакции необходимо строго соблюдать.

При выполнении микрокристаллоскопических реакций следует использовать чистые предметные стекла и учитывать влияние на форму кристаллов таких факторов, как скорость роста кристаллов, концентрация растворов и чистота веществ.

Обнаружение ионов при совместном присутствии можно проводить дробным и систематическим методами.

Дробным называется метод качественного анализа, при котором ионы обнаруживаются непосредственно в отдельных порциях исследуемого раствора, не считаясь с тем, какие другие ионы содержатся в нем; при этом не имеет значения порядок обнаружения отдельных ионов.

Систематическим называется метод качественного анализа, основанный на разделении смеси ионов с помощью групповых реагентов на группы и подгруппы с последующим обнаружением ионов в пределах этих подгрупп при помощи избирательных реакций.

Название систематических методов определяется применяемыми групповыми реагентами. Каждый систематический метод анализа имеет свою групповую аналитическую классификацию.

СЕРОВОДОРОДНАЯ (СУЛЬФИДНАЯ) КЛАССИФИКАЦИЯ КАТИОНОВ

При систематическом ходе анализа ионы выделяют из сложной смеси не поодиночке, а группами, пользуясь одинаковым отношением их к действию некоторых реагентов, называемых *групповыми реагентами*.

Групповым может служить реагент, удовлетворяющий определенным требованиям. Во-первых, он должен осаждать катионы количественно (концентрация катионов в растворе после осаждения не

должна превышать 10^{-6} моль/л). Во-вторых, полученный осадок должен легко растворяться в кислотах для проведения дальнейшего анализа. В-третьих, избыток добавляемого группового реагента не должен мешать обнаружению оставшихся в растворе ионов.

В качестве групповых реагентов в сероводородном систематическом методе анализа применяют карбонат аммония, сульфид аммония, сероводород и хлороводородную кислоту. Все катионы в рамках сульфидной классификации делят на 5 групп.

Сульфиды катионов I и II аналитических групп растворимы в воде. Различие между катионами I и II групп заключается в том, что карбонаты катионов II группы (Ca^{2+} , Sr^{2+} , Ba^{2+}) мало растворимы в воде (групповым реагентом является $(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$ в аммиачном буферном растворе). Карбонаты катионов I группы (K^+ , Na^+ , NH_4^+ , Li^+ , Mg^{2+}) растворимы в воде (карбонат магния растворим только в присутствии солей аммония) и не имеют группового реагента.

Сульфиды и гидроксиды катионов III-V групп не растворяются в воде, но растворяются в разбавленных минеральных кислотах, кроме HNO_3 . К III аналитической группе относят катионы, осаждаемые из нейтральных или слабощелочных растворов групповым реагентом – сульфидом аммония – в виде сульфидов и гидроксидов. В этой группе выделяют две подгруппы. Катионы первой подгруппы (Al^{3+} , Cr^{3+} , Ti^{4+}) осаждаются в виде гидроксидов, второй (Mn^{2+} , Fe^{2+} , Co^{2+} , Ni^{2+} , Zn^{2+}) – в виде сульфидов.

Катионы IV аналитической группы осаждают сероводородом из кислого раствора ($\text{pH} \approx 0,5$). Здесь также выделяют две подгруппы. Сульфиды катионов первой подгруппы (Hg^{2+} , Cu^{2+} , Bi^{3+} , Cd^{2+}) не растворяются в присутствии полисульфида аммония. Сульфиды катионов второй подгруппы (Sn^{2+} , Sn^{4+} , As^{3+} , As^{5+} , Sb^{3+} , Sb^{5+}) взаимодействуют с полисульфидом аммония с образованием растворимых тиосолей.

К V аналитической группе относят катионы Ag^+ , Pb^{2+} , Hg_2^{2+} . Групповым реагентом для катионов этой группы является хлороводородная кислота.

ЛАБОРАТОРНАЯ РАБОТА № 1

Изучение свойств катионов I и II аналитических групп

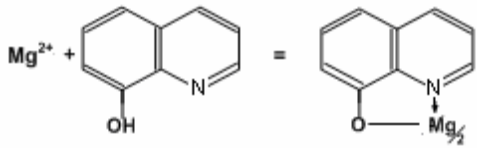
К катионам первой аналитической группы относятся ионы аммония, калия, натрия, магния. В растворах они, как правило, бесцветны. Поскольку сульфиды, гидроксиды, карбонаты и хлориды катионов первой группы растворимы, группового реагента для них нет.

Качественные реакции катионов I аналитической группы

Ион	Реактив, уравнение реакции	Условия выполнения, признаки присутствия катиона
1. K ⁺	<p>1.1 Реакция с гексанитрокобальтатом натрия</p> $2K^+ + Na^+ + [Co(NO_2)_6]^{3-} = K_2Na[Co(NO_2)_6] \downarrow$	<p>1.1 К 2 каплям анализируемого раствора прибавляют 3 капли раствора реактива. Образуется желтый кристаллический осадок. Реакцию проводят при pH=4-5, для чего добавляют ацетатный буфер. Осадок образуется не сразу, раствору необходимо дать постоять.</p>
	<p>1.2 Реакция с винной кислотой (гидротартратом натрия)</p> $K^+ + HC_4H_4O_6^- = KHC_4H_4O_6 \downarrow$	<p>1.2 К 1-2 каплям анализируемого раствора прибавляют 2-3 капли раствора реактива. Пробирку охлаждают под струей холодной воды. Трение, взбалтывание ускоряют процесс. Образуется белый кристаллический осадок. Реакцию проводят при pH = 4 - 7.</p>
	<p>1.3 Реакция с гексанитрокупратом(II) натрия-свинца (микрористаллоскопическая)</p> $2K^+ + Pb^{2+} + [Cu(NO_2)_6]^{4-} = K_2Pb[Cu(NO_2)_6] \downarrow$	<p>1.3 На предметное стекло помещают каплю раствора соли калия, выпаривают досуха. После остывания обрабатывают каплей реагента и спустя минуту рассматривают под микроскопом кристаллы. Образуются кубические кристаллы черного или коричневого цвета.</p>

	<p>Ионы аммония мешают проведению реакций 1.1-1.3. Перед проведением указанных реакций ионы аммония удаляют.</p>	
	<p>1.4 Реакция окрашивания пламени</p>	<p>1.4 Стеклообразную палочку с впаянной в нее проволокой помещают в пламя горелки, чтобы убедиться в ее чистоте (пламя не должно окрашиваться). После этого раскаленной проволокой прикасаются к мелкому порошку соли калия. Проволочку с прилипшими к ней крупинками соли вносят в несветящуюся часть пламени и рассматривают характерное бледно-фиолетовое окрашивание.</p>
<p>2. Na⁺</p>	<p>2.1 Реакция с цинкуранилацетатом (микрориссталлоскопическая)</p> $[(\text{UO}_2)_3(\text{CH}_3\text{COO})_8]^{2-} + \text{Na}^+ + \text{Zn}^{2+} + \text{CH}_3\text{COO}^- + 9\text{H}_2\text{O} = \text{NaZn}[(\text{UO}_2)_3(\text{CH}_3\text{COO})_9] \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ <p>2.2 Реакция с гексагидроксоантимонатом (V) калия</p> $\text{Na}^+ + [\text{Sb}(\text{OH})_6]^- = \text{Na}[\text{Sb}(\text{OH})_6] \downarrow$	<p>2.1 Каплю анализируемого раствора помещают на предметное стекло, выпаривают досуха. Сухой остаток после охлаждения обрабатывают каплей раствора реагента и через несколько минут рассматривают под микроскопом кристаллы, которые должны иметь вид правильных тетраэдров или октаэдров желтоватого цвета.</p> <p>2.2 К 2-3 каплям раствора соли натрия добавляют равный объем реагента. Реакцию проводят на холоду и в нейтральной среде. Для ускорения выпадения осадка необходимо потереть стенки пробирки стеклообразной палочкой. В результате реакции образуется белый мелкокристаллический осадок. <i>Ионы аммония мешают этой реакции!</i></p>

	<p>2.3 Реакция окрашивания пламени</p>	<p>2.3 Проведение реакции аналогично реакции окрашивания пламени ионами K^+. Ионы Na^+ окрашивают пламя в желтый цвет.</p>
<p>3. NH_4^+</p>	<p>3.1 Реакция со щелочами</p> $NH_4^+ + OH^- = NH_3\uparrow + H_2O$ <p>3.2 Реакция с реактивом Несслера ($K_2[HgJ_4] + KOH$)</p> $NH_4^+ + 2[HgJ_4]^{2-} + 4OH^- =$ $\begin{matrix} Hg \\ [O < > NH_2] I\downarrow + 7I^- + 3H_2O \\ Hg \end{matrix}$	<p>3.1 1-2 капли анализируемого раствора помещают в пробирку, прибавляют 3-4 капли раствора щелочи так, чтобы щелочь не попала на стенки пробирки. Держа у отверстия пробирки влажную индикаторную бумагу, нагревают на водяной бане. Посинение индикаторной бумаги указывает на наличие соли аммония в растворе.</p> <p>3.2 К 1 капле анализируемого раствора прибавляют 3 капли реактива Несслера. Выпадает красно-бурый осадок. При малых концентрациях ионов аммония осадок не образуется, а раствор окрашивается в оранжевый цвет. Реакции мешают катионы, образующие осадок при действии щелочи.</p>
<p>4. Mg^{2+}</p>	<p>4.1 Реакция с гидрофосфатом натрия</p> $Mg^{2+} + HPO_4^{2-} + NH_3 =$ $MgNH_4PO_4\downarrow$	<p>4.1 К 1-2 каплям анализируемого раствора прибавляют 2-3 капли 2н HCl, 1 каплю раствора Na_2HPO_4 и при перемешивании – по каплям 2н NH_4OH до слабощелочной реакции по фенолфталеину. Образуется белый кристаллический осадок.</p>

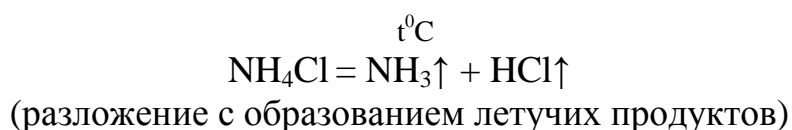
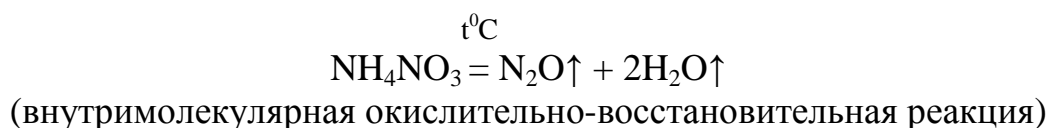
	<p>4.2 Реакция 8-оксихинолином</p>  <p>4.3 Реакция со щелочами</p> $\text{Mg}^{2+} + 2\text{OH}^- = \text{Mg}(\text{OH})_2 \downarrow$	<p>4.2 К капле раствора соли магния прибавляют по капле растворов аммиака и хлорида аммония и действуют каплей реагента. В результате реакции образуется зеленовато-желтый кристаллический осадок внутримолекулярного соединения. Реакцию проводят при pH=9 и при нагревании.</p> <p>4.3 К 1-2 каплям раствора соли магния прибавляют по каплям раствор реагента. Выпадает белый осадок гидроксида магния.</p>
--	---------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------	------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------

Удаление ионов аммония

Присутствие ионов аммония мешает определению ионов калия и натрия. Перед обнаружением указанных ионов необходимо провести реакцию на ионы аммония. В случае обнаружения их удаляют из раствора.

Существуют различные способы удаления ионов аммония.

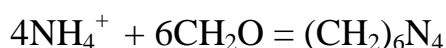
1. Исследуемый раствор помещают в тигель, подкисляют азотной или соляной кислотой, выпаривают досуха и прокаливают до полного удаления ионов аммония:



Полноту удаления проверяют посредством растворения части полученного осадка в воде и проведения реакции с $K_2[HgJ_4]$. При необходимости операцию повторяют.

2. К исследуемому раствору добавляют 1 каплю фенолфталеина, раствор карбоната калия (если планируют проводить реакции обнаружения ионов натрия) или карбоната натрия (если планируют исследовать раствор на присутствие ионов калия) до появления малиновой окраски, затем 10-12 капель формалина. Раствор нагревают на водяной бане 2-3 минуты и охлаждают пробирку под струей воды, после чего нейтрализуют раствор действием соляной кислоты до исчезновения окраски.

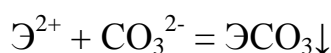
При взаимодействии с формальдегидом в щелочной среде ионы аммония образуют уротропин:



Качественные реакции катионов II аналитической группы

Ко второй аналитической группе относятся катионы бария, стронция и кальция. В растворах они, как правило, бесцветны, не склонны к реакциям комплексообразования, но дают ряд малорастворимых солей. Так, мало растворимы сульфаты, оксалаты, карбонаты и фосфаты катионов второй группы. Групповым реагентом является раствор карбоната аммония, осаждающий катионы при $pH \approx 9$ (аммиачная буферная смесь) и температуре $80^\circ C$.

Перед выполнением индивидуальных реакций катионов следует проверить действие группового реагента:



К 2-3 каплям анализируемого раствора прибавляют по 2 капли растворов NH_4OH и NH_4Cl и, нагрев содержимое пробирок на водяной бане (примерно до $80^\circ C$), действуют раствором $(NH_4)_2CO_3$. Образование осадка указывает на присутствие катионов II группы.

Ион	Реакция	Условия выполнения, признаки присутствия катиона
1. Ba²⁺	<p>1.1 Реакция с бихроматом калия</p> $2Ba^{2+} + Cr_2O_7^{2-} + H_2O = 2BaCrO_4\downarrow + 2H^+$ <p>1.2 Реакция с серной кислотой и ее растворимыми солями</p> $Ba^{2+} + SO_4^{2-} = BaSO_4\downarrow$ <p>1.3 Реакция с оксалатом аммония</p> $Ba^{2+} + C_2O_4^{2-} = BaC_2O_4\downarrow$ <p>1.4 Реакция окрашивания пламени</p>	<p>1.1 К 2 каплям анализируемого раствора прибавляют по 2 капли растворов CH₃COONa (для создания рН раствора, равного 5) и K₂Cr₂O₇. Образуется желтый осадок хромата бария.</p> <p>1.2 К 1-2 каплям анализируемого раствора прибавляют 1-2 капли раствора H₂SO₄ (или растворимого сульфата). Образуется белый кристаллический осадок сульфата бария, нерастворимый в кислотах.</p> <p>1.3 К 1-2 каплям анализируемого раствора прибавляют 1-2 капли раствора (NH₄)₂C₂O₄. Образуется белый осадок оксалата бария.</p> <p>1.4 Летучие соли бария окрашивают бесцветное пламя в желто-зеленый цвет.</p>
2. Ca²⁺	<p>2.1 Микрорекристалло-скопическая реакция</p> $Ca^{2+} + SO_4^{2-} + 2H_2O = CaSO_4 \cdot 2H_2O$ <p>2.2 Реакция с гексацианоферратом(II) калия</p> $Ca^{2+} + K^+ + NH_4^+ + [Fe(CN)_6]^{4-} = NH_4KCa [Fe(CN)_6]\downarrow$	<p>2.1 На предметное стекло помещают каплю раствора соли кальция и действуют каплей 2н раствора H₂SO₄; слегка упаривают до появления каемки по краям капли. Рассматривают под микроскопом игольчатые кристаллы CaSO₄·2H₂O.</p> <p>2.2 К 1-2 каплям исследуемого раствора прибавляют по капле растворов аммиака и NH₄Cl, нагревают и осаждают примерно равным объемом насыщенного раствора K₄[Fe(CN)₆]. Выпадает белый кристаллический осадок. Реакцию проводят при рН ≈ 9.</p>

	<p>2.3 Реакция с оксалатом аммония</p> $\text{Ca}^{2+} + \text{C}_2\text{O}_4^{2-} = \text{CaC}_2\text{O}_4\downarrow$ <p>2.4 Реакция окрашивания пламени</p>	<p>2.3 К 1-2 каплям исследуемого раствора прибавляют 2 капли реагента. Образуется белый осадок оксалата кальция.</p> <p>2.4 Летучие соли кальция окрашивают пламя в кирпично-красный цвет.</p>
<p>3. Sr²⁺</p>	<p>3.1 Реакция с гипсовой водой</p> $\text{Sr}^{2+} + \text{SO}_4^{2-} = \text{SrSO}_4\downarrow$ <p>3.2 Микрокристалло-скопическая реакция</p> $\text{Sr}^{2+} + \text{Cu}^{2+} + 2\text{K}^+ + 6\text{NO}_2^- = \text{K}_2\text{SrCu}(\text{NO}_2)_6$ <p>3.3 Реакция с оксалат-ионами</p> $\text{Sr}^{2+} + \text{C}_2\text{O}_4^{2-} = \text{SrC}_2\text{O}_4\downarrow$ <p>3.4 Реакция окрашивания пламени</p>	<p>3.1 К 2-3 каплям анализируемого раствора прибавляют равный объем гипсовой воды (насыщенный раствор CaSO₄) и, потирая стеклянной палочкой о стенки пробирки, нагревают на водяной бане 10 мин. Образуется муть.</p> <p>3.2 Каплю исследуемого раствора соли стронция досуха выпаривают на предметном стекле. Сухой остаток растворяют в капле раствора Cu(NO₃)₂ и снова выпаривают досуха. После охлаждения прибавляют 2 капли раствора CH₃COOH и в полученный прозрачный раствор вносят кристаллики KNO₂. Спустя несколько минут по краям образуются мелкие сине-зеленые кубические кристаллы.</p> <p>3.3 К 1-2 каплям исследуемого раствора прибавляют 2 капли реагента. Образуется белый осадок оксалата стронция.</p> <p>3.4 Летучие соли стронция окрашивают пламя в карминово-красный цвет.</p>

ЛАБОРАТОРНАЯ РАБОТА № 2

Систематический анализ смеси катионов I и II аналитических групп

Предварительные испытания

1. Определение pH раствора.
2. Обнаружение NH_4^+ в отдельной порции раствора действием реактива Несслера $\text{K}_2[\text{HgJ}_4]$.
3. Отделение катионов I группы от катионов II группы. Доводят pH исследуемого раствора аммиачным буфером примерно до 9 (по индикаторной бумаге). Нагревают раствор до $70-80^\circ\text{C}$ (10 мин на водяной бане), добавляют 15-25 капель $(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$. Хорошо перемешивают содержимое пробирки, нагревают ее еще 1-2 минуты, осадок центрифугируют и, не отделяя его от раствора, проверяют полноту осаждения добавлением 1-2 капель раствора $(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$. Добившись полного осаждения катионов II группы, отделяют осадок от раствора и несколько раз промывают его горячей водой. Центрифугат исследуют по п.4, осадок – по п. 5.

Ход анализа

4. Центрифугат: катионы I группы (NH_4^+ , K^+ , Na^+ , Mg^{2+})	5. Осадок: карбонаты катионов II группы BaCO_3 , SrCO_3 , CaCO_3
4.1 Удаление NH_4^+ : 4.1.1 Подкисляют раствором $\text{HCl}_{\text{конц}}$. 4.1.2 Выпаривают раствор и прокалывают осадок до полного удаления аммиака. 4.1.3 Проба на полноту удаления NH_4^+ : растворяют несколько кристалликов сухого налета в дистиллированной воде и добавляют несколько капель реактива Несслера:	5.1 Растворение осадка в 2н. CH_3COOH . 5.2 Обнаружение Ba^{2+} в отдельной порции раствора - реакция с $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$. $2\text{Ba}^{2+} + \text{Cr}_2\text{O}_7^{2-} + \text{H}_2\text{O} = 2\text{BaCrO}_4\downarrow + 2\text{H}^+$ <i>При обнаружении Ba^{2+}:</i> 5.2.1 Осаждают Ba^{2+} прибавлением $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ ко всему раствору катионов II группы, пока жидкость над осадком не окрасится в оранжево-желтый цвет.

$\text{NH}_4^+ + 2[\text{HgJ}_4]^{2-} + 4\text{OH}^- =$ $\begin{matrix} \text{Hg} \\ [\text{O} < > \text{NH}_2] \text{I} \downarrow + 7\text{I}^- + 3\text{H}_2\text{O} \\ \text{Hg} \end{matrix}$ <p><i>Ионы NH_4^+ можно удалять также путем связывая их в уротропин.</i></p>	<p>Смесь центрифугируют, осадок отбрасывают и далее исследуют центрифугат.</p> <p>5.2.2 осаждают Ca^{2+} и Sr^{2+} добавлением твердого Na_2CO_3 до $\text{pH} < 10$, нагревают на водяной бане; осадок SrCO_3, CaCO_3 отделяют центрифугированием;</p> <p>осадок растворяют в 2н. CH_3COOH.</p> $\text{Э}^{2+} + \text{CO}_3^{2-} = \text{ЭCO}_3 \downarrow$
<p>4.2 Осадок (содержащий K^+, Na^+, Mg^{2+}) растворяют в небольшом количестве воды.</p>	<p>5.3 Обнаружение Sr^{2+} в отдельной порции раствора. К 1-2 каплям раствора добавляют 2-3 капли нас. CaSO_4 и нагревают на водяной бане:</p>
<p>4.3 Обнаружение Na^+ - реакция с цинкуранилацетатом:</p> $[(\text{UO}_2)_3(\text{CH}_3\text{COO})_8]^{2-} + \text{Na}^+ + \text{Zn}^{2+} + \text{CH}_3\text{COO}^- + 9\text{H}_2\text{O} =$ $\text{NaZn}[(\text{UO}_2)_3(\text{CH}_3\text{COO})_9] \cdot 9\text{H}_2\text{O}$	<p><i>При обнаружении Sr^{2+}:</i></p> <p>5.4 Разделяют Sr^{2+} и Ca^{2+} действием избытка $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$. Осадок SrSO_4 отделяют центрифугированием и отбрасывают.</p> $\text{Sr}^{2+} + \text{SO}_4^{2-} = \text{SrSO}_4 \downarrow$
<p>4.4 Обнаружение K^+ - реакция с $\text{Na}_3[\text{Co}(\text{NO}_2)_6]$:</p> $2\text{K}^+ + \text{Na}^+ + [\text{Co}(\text{NO}_2)_6]^{3-} =$ $\text{K}_2\text{Na}[\text{Co}(\text{NO}_2)_6] \downarrow$	<p>5.5 Обнаружение Ca^{2+}: реакция с $\text{K}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6]$:</p> $\text{Ca}^{2+} + \text{K}^+ + \text{NH}_4^+ + [\text{Fe}(\text{CN})_6]^{4-} =$ $\text{NH}_4\text{KCa} [\text{Fe}(\text{CN})_6] \downarrow$
<p>4.5 Обнаружение Mg^{2+} - реакция с Na_2HPO_4:</p> $\text{Mg}^{2+} + \text{HPO}_4^{2-} + \text{NH}_3 =$ $\text{MgNH}_4\text{PO}_4 \downarrow$	

Вопросы для контроля

1. Принцип разделения катионов на группы в сероводородной классификации.
2. Наиболее характерные реакции катионов первой и второй групп.
3. Определению каких катионов первой группы мешают ионы аммония? Приведите уравнения реакций.
4. Способы удаления ионов аммония из раствора.
5. Что такое дробный и систематический анализ?
6. Требования, предъявляемые к групповым реагентам.
7. Что является групповым реагентом на катионы второй группы, при каких условиях проводят осаждение? Обоснуйте выбор условий.
8. Поясните, почему в качестве группового реагента выбран карбонат аммония, а не фосфат, сульфат или оксалат, а также почему используется аммонийная соль?
9. Почему при действии на ионы бария бихроматом калия в осадок выпадает хромат бария, а не бихромат? При каких условиях проводят эту реакцию и почему?
10. Почему при отделении катионов второй группы с помощью группового реагента не осаждается нерастворимый в воде основной карбонат магния?
11. Как перевести в раствор сульфаты катионов II группы?

ЛАБОРАТОРНАЯ РАБОТА № 3

Изучение свойств катионов III аналитической группы

К третьей аналитической группе относятся катионы Al^{3+} , Cr^{3+} , Ti^{4+} , Fe^{2+} , Fe^{3+} , Mn^{2+} , Zn^{2+} , Ni^{2+} , Co^{2+} . От первой и второй групп катионов эта группа отличается нерастворимостью соответствующих сульфидов в воде, которые, однако, легко растворяются в разбавленных кислотах, что отличает III группу от IV и V групп.

Групповым реагентом на катионы III группы является сульфид аммония. Осаждение проводят при $\text{pH} \approx 9$ (аммиачная буферная смесь). Катионы Al^{3+} , Cr^{3+} и Ti^{4+} осаждаются групповым реагентом в виде гидроксидов, остальные катионы этой группы – в виде сульфидов.

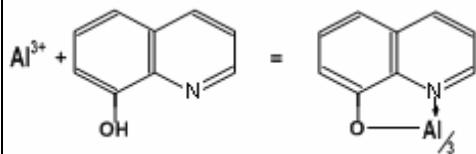
В отличие от I и II групп, для обнаружения катионов III группы используются окислительно-восстановительные реакции, а также реакции комплексообразования.

Цвет соединений и растворов катионов III аналитической группы

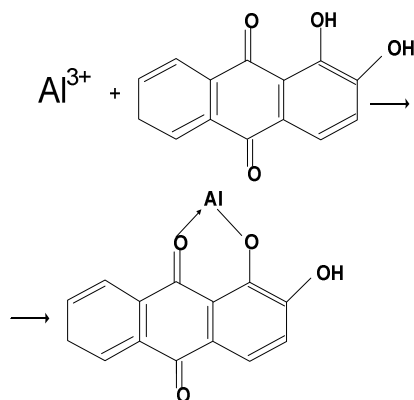
Ион	Окраска	
	водные растворы	осадок с групповым реагентом
Al^{3+}	бесцветные	$\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ – белый
Cr^{3+}	зеленые или фиолетовые	$\text{Cr}_2\text{O}_3 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ – серо-зеленый или серо-фиолетовый
Ti^{4+}	бесцветные	$\text{TiO}_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ – белый
Fe^{2+}	бледно-зеленые, разбавленные – бесцветные	FeS – черный
Fe^{3+}	желтые или красно-бурые	Fe_2S_3 – черный
Zn^{2+}	бесцветные	ZnS – белый
Co^{2+}	разбавленные – розовые	CoS – черный
Ni^{2+}	зеленые	NiS – черный
Mn^{2+}	бледно-розовые, разбавленные – бесцветные	MnS – телесный

Качественные реакции катионов III аналитической группы

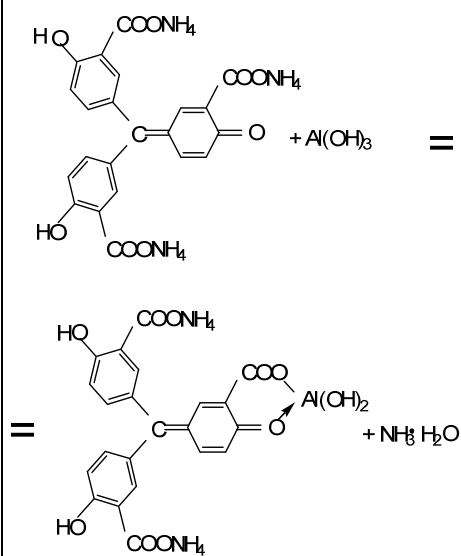
Ион	Реакция	Условия выполнения, признаки присутствия катиона, свойства осадка
1. Al³⁺	<p>1.1 Реакция со щелочами</p> $\text{Al}^{3+} + 3\text{OH}^- = \text{Al}(\text{OH})_3\downarrow$ <p>Растворение осадка:</p> $\text{Al}(\text{OH})_3\downarrow + 3\text{H}^+ = \text{Al}^{3+} + 3\text{H}_2\text{O}$ $\text{Al}(\text{OH})_3\downarrow + \text{OH}^- = [\text{Al}(\text{OH})_4]^-$ <p>1.2 Реакция с гидрофосфат-ионами</p> $\text{Al}^{3+} + 2\text{HPO}_4^{2-} = \text{AlPO}_4\downarrow + \text{H}_2\text{PO}_4^-$ <p>1.3 Реакция с нитратом кобальта Co(NO₃)₂</p> $2\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3 + 2\text{Co}(\text{NO}_3)_2 = 2\text{Co}(\text{AlO}_2)_2 + 4\text{NO}_2 + \text{O}_2 + 6\text{SO}_3$ <p>1.4 Реакция с 8-оксихинолином</p>	<p>1.1 NaOH, KOH и NH₃•H₂O осаждают из растворов солей алюминия белый студенистый осадок гидроксида алюминия. Осадок растворим как в кислотах, так и в щелочах. К 5-7 каплям раствора соли алюминия прибавляют по каплям раствор NaOH до образования осадка. К осадку приливают избыток раствора NaOH.</p> <p>1.2 К 2 каплям раствора соли алюминия добавляют 2 капли раствора Na₂HPO₄. Выпадает белый осадок ортофосфата алюминия.</p> <p>1.3 К 5 каплям исследуемого раствора добавляют 1 каплю нитрата кобальта(II) и концентрированный раствор аммиака до полного выпадения осадка. Осадок отделяют от раствора, промывают водой, помещают в фарфоровый тигель, добавляют 1-2 капли 2 н. раствора серной кислоты и прокаливают на плитке. Образуются кристаллы тусклого синего цвета.</p> <p>1.4 8-оксихинолин выделяет из ацетатного буферного раствора соли алюминия при pH ≈ 5 (отличие от магния) зеленовато-желтый кристаллический осадок.</p>



1.5 Реакция с ализарином



1.6 Реакция с алюминоном

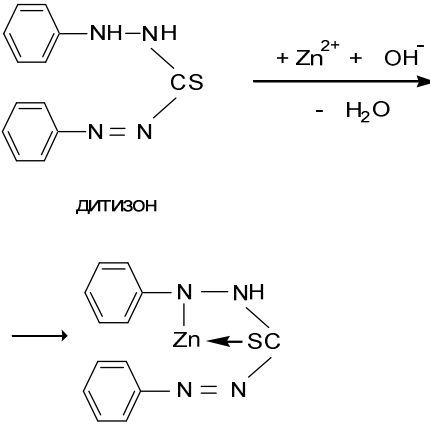


На фильтровальную бумагу наносят каплю раствора, содержащего ионы алюминия, каплю ацетатного буферного раствора и каплю 0,03% этанольного раствора оксихинолина.

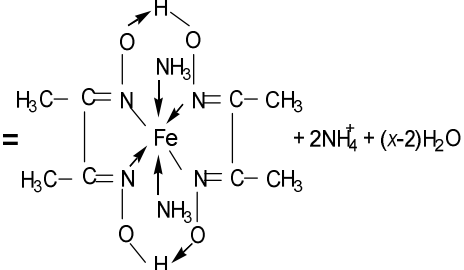
1.5 На фильтровальную бумагу наносят каплю раствора $K_4Fe(CN)_6$. Затем в центр влажного пятна наносят каплю раствора, содержащего ионы алюминия, прикасаясь к бумаге кончиком капилляра. Далее наносят каплю реагента и обрабатывают пятно газообразным аммиаком, помещая бумагу над отверстием склянки с концентрированным раствором аммиака. Образующееся фиолетовое пятно обрабатывают 1М CH_3COOH . Фиолетовая окраска реагента переходит в желтую, и можно наблюдать красную окраску алюминиевого лака. Параллельно необходимо провести холостой опыт.

1.6 В первую пробирку к 1 капле раствора нитрата алюминия добавляют 5-6 капель воды и 1 каплю концентрированного раствора $NaOH$. Перемешивают содержимое пробирки и прибавляют раствор уксусной кислоты до $pH \approx 5$. К содержимому пробирки добавляют 1-2 капли раствора алюминона. Во вторую пробирку вносят те же реактивы в той же последовательности, кроме соли алюминия. Более интенсивная окраска первого раствора по сравнению с окраской раствора в контрольном опыте указывает на присутствие ионов алюминия.

<p>2. Zn²⁺</p>	<p>2.1 Реакция со щелочами и аммиаком</p> $\text{Zn}^{2+} + 2\text{OH}^- = \text{Zn}(\text{OH})_2\downarrow$ $\text{Zn}^{2+} + 2\text{NH}_3 + 2\text{H}_2\text{O} = \text{Zn}(\text{OH})_2\downarrow + 2\text{NH}_4^+$ $\text{Zn}(\text{OH})_2 + 2\text{OH}^- = [\text{Zn}(\text{OH})_4]^{2-} + 2\text{H}_2\text{O}$ <p>2.2 Реакция с сульфидами</p> $\text{Zn}^{2+} + \text{S}^{2-} = \text{ZnS}\downarrow$ $\text{ZnS} + 2\text{H}^+ = \text{Zn}^{2+} + \text{H}_2\text{S}\uparrow$ <p>2.3 Реакция с гексацианоферратом(III) калия K₃[Fe(CN)₆]</p> $\text{Zn}^{2+} + 2\text{K}_3[\text{Fe}(\text{CN})_6] = \text{Zn}_3[\text{Fe}(\text{CN})_6]_2\downarrow + 6\text{K}^+$ <p>2.4 Реакция с гексацианоферратом(II) калия</p> $3\text{Zn}^{2+} + 2\text{K}^+ + 2[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{4-} = \text{Zn}_3\text{K}_2[\text{Fe}(\text{CN})_6]_2\downarrow$	<p>2.1 Щелочи и аммиак осаждают из растворов солей цинка гидроксид цинка Zn(OH)₂. Он растворяется в кислотах, щелочах и в солях аммония.</p> <p>К 4-5 каплям раствора соли цинка добавляют по каплям NaOH или KOH до образования осадка. Проверяют растворение осадка в избытке реактива.</p> <p>2.2 Растворимые сульфиды образуют в растворах солей цинка белый осадок сульфида цинка ZnS. Осадок растворяется в сильных кислотах, но не растворяется в уксусной кислоте.</p> <p>К 4-5 каплям соли цинка добавляют 5-6 капель раствора реактива. Проверяют растворимость осадка в соляной кислоте.</p> <p>2.3 K₃[Fe(CN)₆] образует с ионами цинка коричнево-желтый осадок Zn₃[Fe(CN)₆]₂, растворимый в HCl и NaOH. К 4-5 каплям раствора соли цинка прибавляют 4-5 капель раствора реактива и наблюдают выпадение осадка.</p> <p>2.4 K₄[Fe(CN)₆] образует с ионами цинка белый осадок, нерастворимый в разбавленных минеральных кислотах, но растворимый в щелочах.</p>
----------------------------------	------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------	----------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------

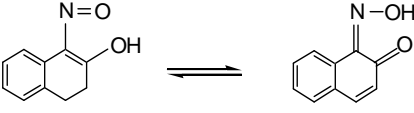
	<p>2.5 Реакция с дитизоном</p>  <p>2.6 Реакция с нитратом кобальта(II)</p> $\text{Zn}^{2+} + \text{Co}^{2+} + 2\text{H}_2\text{O} = \text{CoZnO}_2\downarrow + 4\text{H}^+$	<p>2.5 К 2-3 каплям соли цинка добавляют 2 капли раствора NaOH. Каплю полученного щелочного раствора наносят капилляром на фильтровальную бумагу. Пятно обводят по периферии капилляром с раствором дитизона. Образуется характерное красное кольцо, которое сравнивают с контрольным опытом (на бумагу помещают каплю NaOH и также обводят по периферии капилляром с раствором дитизона. Образуется оранжевое пятно).</p> <p>2.6 Полоску фильтровальной бумаги смачивают раствором соли цинка и раствором нитрата кобальта, затем сжигают. При наличии в растворе катионов цинка образующийся после сжигания бумаги пепел приобретает темно-зеленую окраску («римманова зелень»).</p>
<p>3. Cr³⁺</p>	<p>3.1 Реакция со щелочами и аммиаком</p> $\text{Cr}^{3+} + 3\text{OH}^- = \text{Cr}(\text{OH})_3\downarrow$ $\text{Cr}^{3+} + 3\text{NH}_3 + 3\text{H}_2\text{O} = \text{Cr}(\text{OH})_3\downarrow + 3\text{NH}_4^+$ $\text{Cr}(\text{OH})_3 + 3\text{H}^+ = \text{Cr}^{3+} + 3\text{H}_2\text{O}$ $\text{Cr}(\text{OH})_3 + 3\text{OH}^- = [\text{Cr}(\text{OH})_6]^{3-}$ <p>3.2 Реакция с гидрофосфатом натрия</p> $\text{Cr}^{3+} + 2\text{HPO}_4^{2-} = \text{CrPO}_4\downarrow + \text{H}_2\text{PO}_4^-$	<p>3.1 Едкие щелочи и аммиак осаждают Cr³⁺ в виде гидроксида серо-зеленого цвета. К 5-6 каплям раствора соли Cr³⁺ приливают по каплям раствор NaOH или KOH до образования осадка. Осадок растворяется в кислотах и щелочах.</p> <p>3.2 Гидрофосфат натрия дает с Cr³⁺ зеленоватый осадок CrPO₄. Осадок растворим в минеральных кислотах и щелочах.</p>

	<p>3.3 Реакция окисления</p> $2[\text{Cr}(\text{OH})_6]^{3-} + 3\text{H}_2\text{O}_2 = 2\text{CrO}_4^{2-} + 2\text{OH}^- + 8\text{H}_2\text{O}$ <p>3.4 Реакция с дифенилкарбазидом</p> $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-} + 6\text{H}^+ + 2 \begin{array}{l} \text{NH-NH-C}_6\text{H}_5 \\ \text{O=C} \\ \text{NH-NH-C}_6\text{H}_5 \end{array} = 2 \begin{array}{l} \text{N-N-C}_6\text{H}_5 \\ \text{O} \\ \text{C} \text{---} \text{O---Cr} \\ \text{N=N-C}_6\text{H}_5 \end{array} + 7\text{H}_2\text{O}$	<p>3.3 Соединения Cr(III) сравнительно легко окисляются в соли хромовой или двуххромовой кислоты действием различных окислителей, например, H_2O_2, Na_2O_2, KMnO_4. К 2-3 каплям раствора соли хрома (III) прибавляют 4-5 капель 2н. раствора NaOH, 2-3 капли 3%-ного раствора H_2O_2 и нагревают несколько минут до тех пор, пока зеленая окраска раствора не перейдет в желтую.</p> <p>3.4 К 1-2 каплям раствора, содержащего ионы хрома (VI), добавляют 1 каплю концентрированной серной кислоты и 2 капли раствора реагента. Добавляют 7-8 капель амилового спирта и смесь встряхивают. В присутствии хрома органическая фаза окрашивается в фиолетовый цвет.</p>
<p>4. Fe^{2+}</p>	<p>4.1 Реакция со щелочами и аммиаком</p> $\text{Fe}^{2+} + 2\text{OH}^- = \text{Fe}(\text{OH})_2 \downarrow$ $4\text{Fe}(\text{OH})_2 + \text{O}_2 + 2\text{H}_2\text{O} = 4\text{Fe}(\text{OH})_3 \downarrow$ $2\text{Fe}^{2+} + 4\text{OH}^- + \text{H}_2\text{O} = 2\text{Fe}(\text{OH})_3 \downarrow$ <p>4.2 Реакция с гексацианоферратом(III) калия</p> $\text{Fe}^{2+} + \text{K}^+ + [\text{Fe}(\text{CN})_6]^{3-} = \text{KFe}[\text{Fe}(\text{CN})_6]_2 \downarrow$	<p>4.1 Едкие щелочи и аммиак осаждают Fe^{2+} в виде гидроксида белого цвета. На воздухе $\text{Fe}(\text{OH})_2$ окисляется до $\text{Fe}(\text{OH})_3$, в результате чего приобретает зеленоватую, а затем бурую окраску. $\text{Fe}(\text{OH})_2$ растворяется в кислотах, но не растворяется в щелочах и избытке аммиака. К 5-6 каплям раствора соли Fe^{2+} приливают по каплям раствор NaOH или KOH до образования осадка.</p> <p>4.2 $\text{K}_3[\text{Fe}(\text{CN})_6]$ образует с ионами железа(II) темно-синий осадок «турнбулевой сини». К 2-3 каплям свежеприготовленного раствора соли железа(II) добавляют 1-2 капли 2 н. HCl и 2-3 капли раствора $\text{K}_3[\text{Fe}(\text{CN})_6]$.</p>

	<p>4.3 Реакция с диметилглиоксимом</p> $2 \begin{array}{c} \text{H}_3\text{C}-\text{C}=\text{N}-\text{OH} \\ \\ \text{H}_3\text{C}-\text{C}=\text{N}-\text{OH} \\ \text{диметилглиоксим} \end{array} + \text{Fe}^{2+} + (x-2)\text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O} =$  <p style="text-align: right;">$+ 2\text{NH}_4^+ + (x-2)\text{H}_2\text{O}$</p>	<p>Полученный осадок не растворяется в кислотах, но разрушается щелочами.</p> <p>4.3 Диметилглиоксим образует с ионами Fe(II) в аммиачных растворах устойчивое внутрикомплексное соединение красного цвета. На стеклянную пластинку помещают каплю свежеприготовленного раствора соли железа(II), на нее - каплю водного раствора аммиака NH₃•H₂O и каплю реактива.</p>
<p>5. Fe³⁺</p>	<p>5.1 Реакция со щелочами и аммиаком</p> $\text{Fe}^{3+} + 3\text{OH}^- = \text{Fe}(\text{OH})_3 \downarrow$ <p>5.2 Реакция с тиоцианат-ионами</p> $\text{Fe}^{3+} + n \text{SCN}^- = [\text{Fe}(\text{SCN})_n]^{3-n}$ <p>5.3 Реакция с гексацианоферратом(II) калия</p> $\text{Fe}^{3+} + \text{K}^+ + [\text{Fe}(\text{CN})_6]^{4-} = \text{KFe}[\text{Fe}(\text{CN})_6]_3$	<p>5.1 Едкие щелочи и аммиак осаждают Fe³⁺ в виде гидроксида красно-бурого цвета. Fe(OH)₃ растворяется в кислотах, но не растворяется в щелочах и избытке аммиака. К 5-6 каплям раствора соли Fe³⁺ приливают по каплям раствор NaOH или KOH до образования осадка.</p> <p>5.2 Тиоцианат-ионы образуют с ионами железа(III) растворимый комплекс красного цвета переменного состава. К 4-5 каплям раствора соли железа(III) прибавляют 4-5 капель раствора реагента и наблюдают появление красного окрашивания.</p> <p>5.3 K₄[Fe(CN)₆] образует с ионами железа (III) темно-синий осадок «берлинской лазури», состав которой соответствует составу «турнбулевой сини». К 1 капле раствора FeCl₃ добавляют 1-2 капли 2н. H₂SO₄,</p>

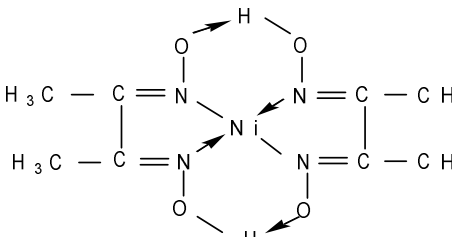
Продолжение табл.

	<p>5.4 Реакция с гидрофосфатом натрия</p> $\text{Fe}^{3+} + 2\text{HPO}_4^{2-} = \text{FePO}_4\downarrow + \text{H}_2\text{PO}_4^-$ <p>5.5 Реакция с ацетат-ионами</p> $3\text{Fe}^{3+} + 8\text{CH}_3\text{COO}^- + \text{H}_2\text{O} = [\text{Fe}_3(\text{CH}_3\text{COO})_6\text{O}]^+ + 2\text{CH}_3\text{COOH}$ <p>5.6 Реакция с иодид-ионами</p> $2\text{Fe}^{3+} + 2\text{I}^- = 2\text{Fe}^{2+} + \text{I}_2$	<p>разбавляют водой до 5 мл и приливают 2-3 капли раствора $\text{K}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6]$.</p> <p>5.4 Гидрофосфат натрия дает с Fe^{3+} бледно-желтый осадок FePO_4. К 1 капле раствора соли железа (III) добавляют 1-2 капли реагента.</p> <p>5.5 Ацетат натрия с ионами железа(III) на холоду образует соединение красного цвета. К 1 капле раствора соли железа(III) добавляют 1-2 капли раствора реагента.</p> <p>5.6 Ионы железа(III) окисляют йодид-ионы до йода. К 1 капле раствора соли железа(III) добавляют 1-2 капли раствора реагента.</p>
<p>6. Co^{2+}</p>	<p>6.1 Реакция со щелочами</p> $\text{Co}^{2+} + \text{Cl}^- + \text{OH}^- = \text{CoOHCl}\downarrow$ $\text{CoOHCl}\downarrow + \text{OH}^- = \text{Co}(\text{OH})_2\downarrow + \text{Cl}^-$ <p>6.2 Реакция с аммиаком</p> <p><i>a)</i> $\text{Co}^{2+} + \text{Cl}^- + \text{NH}_3 + \text{H}_2\text{O} = \text{CoOHCl}\downarrow + \text{NH}_4^+$</p> <p><i>б)</i> $\text{CoOHCl} + 6\text{NH}_3 = [\text{Co}(\text{NH}_3)_6]^{2+} + \text{Cl}^- + \text{OH}^-$</p>	<p>6.1 Едкие щелочи осаждают Co^{2+} в виде основной соли синего цвета. При нагревании CoOHCl превращается в розовый $\text{Co}(\text{OH})_2$. Со временем окраска постепенно изменяется до темно-бурой вследствие окисления $\text{Co}(\text{OH})_2$ до $\text{Co}(\text{OH})_3$. К раствору соли кобальта добавляют раствор щелочи до образования синего осадка. После этого приливают еще несколько капель щелочи и наблюдают изменение окраски раствора.</p> <p>6.2 В пробирку помещают 3 капли раствора $\text{Co}(\text{NO}_3)_2$ и добавляют по каплям раствор аммиака. Появляется синий осадок основной соли (<i>a</i>), затем он растворяется с образованием аммиачного комплекса желто-бурого цвета (<i>б</i>).</p>

<p>6.3 Реакция с карбонатами щелочных металлов</p> <p>6.4 Реакция с α-нитрозо-β-нафтолом (реактив Ильинского)</p>  $\text{Co}^{2+} + 3\text{HL} - e^{-} = \text{CoL}_3 + 3\text{H}^{+}$ <p>6.5 Реакция с NH_4SCN в присутствии амилового спирта</p> $\text{Co}^{2+} + 4\text{SCN}^{-} = [\text{Co}(\text{SCN})_4]^{2-}$	<p>6.3 Карбонаты щелочных металлов образуют с Co^{2+} красноватый осадок основных солей переменного состава, растворимый в разбавленных кислотах, аммиаке и карбонате аммония. К 1 капле раствора соли кобальта добавляют 1-2 капли раствора карбоната калия или натрия.</p> <p>6.4 Реактив Ильинского в кислой среде окисляет Co^{2+} до Co^{3+}, а затем образует внутрикмплексное соединение красно-бурого цвета. Реакции мешает присутствие Fe^{3+}, Cu^{2+}, Hg^{2+}, Ni^{2+}. К 2-3 каплям раствора соли кобальта(II) добавляют 2-3 капли ацетатного буфера и 1-2 капли реактива Ильинского. Содержимое пробирки перемешивают и помещают в водяную баню на 3-5 минут.</p> <p>6.5 К 2-3 каплям раствора, содержащего Co^{2+}, прибавляют равный объем насыщенного раствора NH_4SCN (либо реактив добавляют в виде твердой соли), тщательно перемешивают. Добавляют 7-8 капель амилового спирта, смесь встряхивают. Слой органического растворителя окрашивается в синий цвет. Реакции мешают ионы Fe^{3+}.</p>
---------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------	---------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------

	<p>6.6 Реакция с нитритом калия</p> $\text{Co}^{2+} + 3\text{K}^+ + 7\text{NO}_2^- + 2\text{CH}_3\text{COOH} = \text{K}_3[\text{Co}(\text{NO}_2)_6] \downarrow + \text{NO} \uparrow + \text{H}_2\text{O} + 2\text{CH}_3\text{COO}^-$	<p>6.6 KNO_2 в уксуснокислой среде окисляет ионы Co^{2+} до Co^{3+}, которые образуют с избытком нитрит-ионов желтый кристаллический осадок гексанитрокобальтата(III) калия. К 4-5 каплям раствора $\text{Co}(\text{NO}_3)_2$ добавляют 3-4 капли 2н. раствора уксусной кислоты и несколько кристалликов нитрита калия. Содержимое пробирки перемешивают и помещают на водяную баню на 5-10 минут. Реакции мешает присутствие окислителей и восстановителей.</p>
<p>7. Mn^{2+}</p>	<p>7.1 Реакция со щелочами и аммиаком</p> $\text{Mn}^{2+} + 2\text{OH}^- = \text{Mn}(\text{OH})_2 \downarrow$ $2\text{Mn}(\text{OH})_2 + \text{O}_2 = 2\text{MnO}(\text{OH})_2$ <p>7.2 Реакция с бензидином</p> <p style="text-align: center;">бензидин</p> <p style="text-align: center;">"бензидиновая синь"</p>	<p>7.1 Едкие щелочи и аммиак осаждают Mn^{2+} в виде гидроксида белого цвета. На воздухе или в присутствии окислителей $\text{Mn}(\text{OH})_2$ окисляется до $\text{MnO}(\text{OH})_2$, в результате чего осадок приобретает бурую окраску. $\text{Mn}(\text{OH})_2$ растворяется в кислотах, но не растворяется в щелочах и избытке аммиака. К 5-6 каплям раствора соли Fe^{2+} приливают по каплям раствор NaOH или KOH до образования осадка.</p> <p>7.2 На фильтровальную бумагу помещают 1 каплю раствора MnSO_4 и 1 каплю раствора NH_4Cl. Держат бумагу над парами аммиака до появления бурого пятна $\text{MnO}(\text{OH})_2$. На образовавшееся пятно наносят каплю уксуснокислого бензидина. Пятно приобретает синюю окраску вследствие образования продукта окисления бензидина – хинонимина («бензидиновой сини»).</p>

	<p>7.3 Реакции окисления Mn^{2+} до MnO_4^-</p> <p>а) реактив – диоксид свинца</p> $2Mn^{2+} + 5PbO_2 + 4H^+ = 2MnO_4^- + 5Pb^{2+} + 2H_2O$ <p>б) реактив - висмутат натрия</p> $2Mn^{2+} + 5NaBiO_3 + 14H^+ = 2MnO_4^- + 5Bi^{3+} + 5Na^+ + 7H_2O$	<p>7.3 Сильные окислители (PbO_2, $(NH_4)_2S_2O_8$, $NaBiO_3$) в кислой среде окисляют Mn^{2+} до MnO_4^-.</p> <p>а) к 1-2 каплям раствора соли Mn^{2+} (не хлорида!) приливают 2 капли конц. азотной кислоты, добавляют немного порошка PbO_2, нагревают смесь до кипения и через 1-2 минуты центрифугируют. После отстаивания смеси наблюдают малиново-фиолетовую окраску раствора.</p> <p>б) К 3-4 каплям раствора соли $Mn(II)$ добавить 2 капли концентрированной HNO_3, перемешивают и на кончике шпателя вносят несколько крупинок $NaBiO_3$, смесь перемешивают. В присутствии ионов марганца раствор приобретает малиново-фиолетовый цвет.</p>
<p>8. Ni^{2+}</p>	<p>8.1 Реакция со щелочами</p> $Ni^{2+} + 2OH^- = Ni(OH)_2 \downarrow$ <p>8.2 Реакция с аммиаком</p> $Ni^{2+} + NO_3^- + NH_3 + H_2O = Ni(OH)NO_3 \downarrow + NH_4^+$ $Ni(OH)NO_3 \downarrow + 6NH_3 = [Ni(NH_3)_6]^{2+} + NO_3^- + OH^-$	<p>8.1 В пробирку помещают по 2 капли раствора $Ni(NO_3)_2$ и 2 капли 2н. $NaOH$. Образующийся осадок зеленого цвета растворим в кислотах, аммиаке и солях аммония.</p> <p>8.2 Аммиак вначале образует с солями никеля(II) зеленый осадок основной соли. При дальнейшем добавлении аммиака этот осадок растворяется с образованием аммиачного комплекса никеля(II) синего цвета.</p>

	<p>8.3 Реакция с гидрофосфатом натрия</p> $3\text{Ni}^{2+} + 4\text{HPO}_4^{2-} = \text{Ni}_3(\text{PO}_4)_2\downarrow + 2\text{H}_2\text{PO}_4^-$ <p>8.4 Реакция с диметилглиоксимом</p> $2 \begin{array}{c} \text{HO} \quad \text{CH}_3 \\ \quad \\ \text{N}=\text{C} \\ \\ \text{N}=\text{C} \\ \quad \\ \text{HO} \quad \text{CH}_3 \end{array} + \text{Ni}^{2+} =$ 	<p>8.3 Гидрофосфат натрия образует с катионами никеля(II) зеленый осадок фосфата, растворимый в кислотах, в том числе в уксусной, и в аммиаке, и не растворимый в щелочах. К 2-3 каплям анализируемого раствора прибавляют 2 капли раствора NaHPO_4.</p> <p>8.4 Диметилглиоксим образует с солями никеля внутрикомплексное соединение красного цвета. Реакции мешает присутствие ионов железа(II),(III) и меди. Достаточно полное осаждение Ni^{2+} диметилглиоксимом происходит в пределах $\text{pH} = 5-10$. К 1-2 каплям раствора соли никеля прибавляют 3-4 капли раствора аммиака и 2-3 капли раствора диметилглиоксима. Образуется ярко-розовый осадок.</p>
--	-------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------	-------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------

Вопросы для контроля

1. Наиболее характерные реакции обнаружения катионов III группы.
2. Какие органические реагенты и при каких условиях используются для обнаружения катионов III группы? Написать уравнения реакций.
3. Почему осаждение катионов III группы групповым реагентом проводят при pH, близком к 9, а не выше и не ниже?
4. Для обнаружения каких катионов используются окислительно-восстановительные реакции? Приведите уравнения этих реакций.
5. Назовите цвет аммиачных комплексов, образуемых катионами III группы.
6. Почему катионы алюминия и хрома не осаждаются групповым реагентом в виде сульфидов?
7. В чем можно растворить свежесосажденные сульфиды никеля(II) и кобальта(II)? Напишите уравнения реакций.
8. Что происходит при стоянии сульфидов никеля и кобальта в соприкосновении с раствором, и в чем можно растворить «состарившиеся» сульфиды никеля и кобальта? Как это может быть использовано при анализе III группы катионов? Напишите уравнения реакций.
9. На использовании каких свойств катионов Al^{3+} , Cr^{3+} и Zn^{2+} основано их отделение от остальных катионов III группы, а катионов алюминия – от катионов хрома(III) и цинка?
10. Почему определение катионов железа(II) и (III) проводят в начале анализа?

ЛАБОРАТОРНАЯ РАБОТА № 4

4.1 Систематический анализ смеси катионов III аналитической группы. Щелочно-пероксидный метод

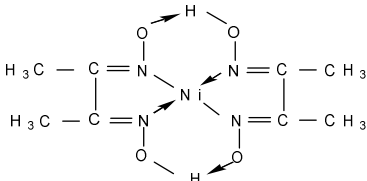
Предварительные испытания

1. Наблюдение окраски раствора.
2. Измерение pH раствора.
3. Обнаружение ионов Fe^{2+} в отдельной порции раствора действием $\text{K}_3[\text{Fe}(\text{CN})_6]$.
4. Обнаружение ионов Fe^{3+} в отдельной порции раствора действием CNS^- .

Ход анализа

<p>5. Осаждение нерастворимых в щелочах гидроксидов действием NaOH и H_2O_2 (изб.) при кипячении. Центрифугирование.</p> $\text{Э}^{n+} + n\text{OH}^- = \text{Э}(\text{OH})_n \downarrow$ $\text{Zn}(\text{OH})_2 + 2\text{OH}^- = [\text{Zn}(\text{OH})_4]^{2-}$ $\text{Al}(\text{OH})_3 + \text{OH}^- = [\text{Al}(\text{OH})_4]^-$ $2\text{Cr}(\text{OH})_3 + 3\text{H}_2\text{O}_2 + 4\text{OH}^- = 2\text{CrO}_4^{2-} + 8\text{H}_2\text{O}$	
<p>Осадок 1 ($\text{Fe}(\text{OH})_3$, $\text{MnO}(\text{OH})_2$, $\text{Co}(\text{OH})_3$, $\text{Ni}(\text{OH})_2$)</p>	<p>Раствор 1 ($[\text{Al}(\text{OH})_4]^-$, CrO_4^{2-}, $[\text{Zn}(\text{OH})_4]^{2-}$)</p>
<p>6. Растворение осадка 1 в смеси H_2SO_4 и KNO_2 при нагревании.</p>	<p>12. Разложение алюмината, хромата и цинката действием 2n HCl:</p> $[\text{Zn}(\text{OH})_4]^{2-} + 4\text{H}^+ = \text{Zn}^{2+} + 4\text{H}_2\text{O}$
<p>Раствор 2 (Fe^{3+}, Mn^{2+}, Co^{2+}, Ni^{2+})</p>	<p>Раствор 4 (Al^{3+}, $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$, Zn^{2+})</p>
<p>7. Отделение катионов Fe^{3+}, Mn^{2+} от катионов Co^{2+}, Ni^{2+} действием смеси NH_3 и H_2O_2 при нагревании. Центрифугирование.</p> $\text{Fe}^{2+} + \text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O} + \text{H}_2\text{O}_2 = \text{Fe}(\text{OH})_3 \downarrow + \text{NH}_4^+$ $\text{Mn}^{2+} + 2\text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O} + \text{H}_2\text{O}_2 = \text{MnO}(\text{OH})_2 \downarrow + 2\text{NH}_4^+ + \text{H}_2\text{O}$	

Окончание табл.

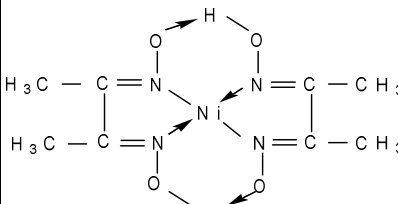
<p>Осадок 2 (Fe(OH)₃, MnO(OH)₂)</p>	<p>Раствор 3 ([Ni(NH₃)₆]²⁺, Co(NH₃)₆]³⁺)</p>	<p>13. Обнаружение и отделение Al³⁺ действием смеси NH₃ и NH₄Cl. Центрифугирование.</p> <p>Al³⁺ + 3OH⁻ = Al(OH)₃↓</p>
<p>8. Растворение <i>осадка 2</i> в смеси HNO₃ и H₂O₂ при кипячении</p>	<p>10. Обнаружение Ni²⁺ действием диметилглиоксима</p> $2 \begin{array}{c} \text{HO} \quad \text{CH}_3 \\ \quad \\ \text{N}=\text{C} \\ \\ \text{N}=\text{C} \\ \quad \\ \text{HO} \quad \text{CH}_3 \end{array} + \text{Ni}^{2+} =$ 	<p>Раствор 5 ([Zn(NH₃)₆]²⁺, CrO₄²⁻)</p> <p>14. Обнаружение ионов CrO₄²⁻ и удаление их действием BaCl₂ в присутствии CH₃COOH</p> <p>CrO₄²⁻ + Ba²⁺ = BaCrO₄↓</p>
<p>9. Обнаружение Mn²⁺ действием PbO₂, NaBiO₃ или бензидина</p> <p>2Mn²⁺ + 5PbO₂ + 4H⁺ = 2MnO₄⁻ + 5Pb²⁺ + 2H₂O</p>	<p>11. Обнаружение Co²⁺ действием NH₄CNS в присутствии амилового спирта</p> <p>Co²⁺ + 4SCN⁻ = [Co(SCN)₄]²⁻</p>	<p>15. Обнаружение ионов Zn²⁺ действием H₂S</p> <p>Zn²⁺ + S²⁻ = ZnS↓</p>

4.2 Систематический анализ смеси катионов III аналитической группы. Сероводородный метод

Предварительные испытания

1. Наблюдение окраски раствора и заключение о вероятном присутствии или отсутствии в нем отдельных окрашенных ионов.
2. Определение pH раствора.
3. Обнаружение ионов Fe^{2+} в отдельной порции раствора действием $\text{K}_3[\text{Fe}(\text{CN})_6]$.
4. Обнаружение ионов Fe^{3+} в отдельной порции раствора действием CNS^- .

Ход анализа

<p>5. Отделение Ni^{2+} и Co^{2+} действием $(\text{NH}_4)_2\text{S}$, к которому добавлены NH_3 и NH_4Cl ($\text{pH} \approx 9$). Обработка осадка разбавленной HCl. Центрифугирование. Отстаивание.</p> $\text{Э}^{2+} + \text{S}^{2-} = \text{ЭS} \downarrow$		
Осадок 1 (NiS , CoS)	Раствор 1 (Al^{3+} , Cr^{3+} , Fe^{2+} , Fe^{3+} , Mn^{2+} , Zn^{2+})	
6. Растворение осадка 1 в смеси HNO_3 и H_2O_2	9. Удаление H_2S кипячением раствора 1 .	
Раствор 2 (Ni^{2+} , Co^{2+})	10. Отделение Cr^{3+} , Fe^{2+} , Fe^{3+} , Mn^{2+} действием NaOH (изб.) при нагревании. Центрифугирование.	
<p>7. Обнаружение Ni^{2+} действием диметилглиоксима</p> $2 \begin{array}{c} \text{HO} \quad \text{CH}_3 \\ \quad \\ \text{N}=\text{C} \\ \\ \text{N}=\text{C} \\ \quad \\ \text{HO} \quad \text{CH}_3 \end{array} + \text{Ni}^{2+} =$ 	<p>Осадок 2 ($\text{Fe}(\text{OH})_2$, $\text{Fe}(\text{OH})_3$, $\text{Cr}(\text{OH})_3$, $\text{Mn}(\text{OH})_2$)</p>	<p>Раствор 3 ($[\text{Al}(\text{OH})_4]^-$, $[\text{Cr}(\text{OH})_4]^-$, $[\text{Zn}(\text{OH})_4]^{2-}$)</p>
	<p>11. Отделение Cr^{3+} действием H_2O_2 и NaOH</p> $2\text{Cr}(\text{OH})_3 + 3\text{H}_2\text{O}_2 + 4\text{OH}^- = 2\text{CrO}_4^{2-} + 8\text{H}_2\text{O}$	<p>14. Обнаружение и отделение Al^{3+} действием смеси NH_3 и NH_4Cl. Центрифугирование.</p> $\text{Al}^{3+} + 3\text{OH}^- = \text{Al}(\text{OH})_3 \downarrow$

Окончание табл.

<p>8. Обнаружение Co^{2+} действием NH_4CNS в присутствии амилового спирта</p> $\text{Co}^{2+} + 4\text{SCN}^- = [\text{Co}(\text{SCN})_4]^{2-}$	<p>Осадок 3 ($\text{Fe}(\text{OH})_3$, H_2MnO_3)</p>	<p>Раствор 4 (CrO_4^{2-})</p>
	<p>12. Растворение осадка 3 в H_2SO_4 и KNO_2</p>	<p>15. Обнаружение ионов CrO_4^{2-} действием BaCl_2 в присутствии CH_3COOH.</p> $\text{CrO}_4^{2-} + \text{Ba}^{2+} = \text{BaCrO}_4\downarrow$
<p>Раствор 5 (Fe^{3+}, Mn^{2+})</p>		<p>Раствор 6 ($[\text{Zn}(\text{NH}_3)_6]^{2+}$)</p>
<p>13. Обнаружение Mn^{2+} действием PbO_2 или NaBiO_3</p> $2\text{Mn}^{2+} + 5\text{PbO}_2 + 4\text{H}^+ = 2\text{MnO}_4^- + 5\text{Pb}^{2+} + 2\text{H}_2\text{O}$	<p>16. Обнаружение ионов Zn^{2+} действием H_2S</p> $\text{Zn}^{2+} + \text{S}^{2-} = \text{ZnS}\downarrow$	

ЛАБОРАТОРНАЯ РАБОТА № 5

Изучение свойств катионов IV и V аналитических групп

К IV аналитической группе катионов относятся: Cu^{2+} , Cd^{2+} , Hg^{2+} , Bi^{3+} , As^{3+} , As^{5+} , Sb^{3+} , Sb^{5+} , Sn^{2+} , Sn^{4+} , (Pb^{2+}). Групповым реагентом на IV группу катионов является H_2S при $\text{pH} \approx 0,5$.

Цвета сульфидов, образуемых катионами IV группы

Cu^{2+}	черный
Cd^{2+}	лимонно-желтый или оранжевый
Hg^{2+}	черный
Bi^{3+}	черный
As^{3+}	желтый
As^{5+}	желтый
Sb^{3+}	оранжево-красный
Sb^{5+}	оранжево-красный
Sn^{2+} ,	бурый
Sn^{4+}	желтый
(Pb^{2+})	черный

Качественные реакции катионов IV группы

Ион	Уравнение реакции	Условия выполнения, признаки присутствия катиона, свойства осадка
1. Sn^{2+} , Sn^{4+}	1.1 Реакция со щелочами и аммиаком а) $[\text{SnCl}_4]^{2-} + 2\text{OH}^- = \text{Sn}(\text{OH})_2\downarrow + 4\text{Cl}^-$	1.1 а) Соли Sn(II) образуют с NaOH , KOH , $\text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ белый осадок гидроксида олова. Осадок $\text{Sn}(\text{OH})_2$ растворяется в кислотах и в избытке щелочи. Со щелочью протекает реакция с образованием станнита натрия. Помещают в пробирку 3–4 капли раствора SnCl_2 и добавляют по каплям 2н. раствор NaOH . Появляется белый осадок $\text{Sn}(\text{OH})_2$, который затем растворяется.

<p style="text-align: center;">$\text{б) } [\text{SnCl}_6]^{2-} + 4\text{OH}^- = \text{H}_4\text{SnO}_4\downarrow + 4\text{Cl}^-$</p> <p>1.2 Реакция с карбонат-ионами</p> <p style="text-align: center;">$\text{Sn}^{2+} + \text{CO}_3^{2-} + \text{H}_2\text{O} = \text{Sn}(\text{OH})_2\downarrow + \text{CO}_2\uparrow$</p> <p>1.3 Реакция восстановления висмута(III)</p> <p style="text-align: center;">$3[\text{Sn}(\text{OH})_4]^{2-} + 2\text{Bi}(\text{OH})_3 = 2\text{Bi}^0\downarrow + 3[\text{Sn}(\text{OH})_6]^{2-} + 3\text{H}_2\text{O}$</p> <p>1.4 Реакция восстановления металлами</p> <p style="text-align: center;">$[\text{SnCl}_4]^{2-} + \text{Zn}^0 = \text{Sn}^0 + \text{Zn}^{2+} + 4\text{Cl}^-$</p> <p>1.5 Восстановление Sn (IV) до Sn (II)</p> <p style="text-align: center;">$\text{Fe}^0 + [\text{SnCl}_6]^{2-} = \text{Fe}^{2+} + \text{Sn}^{2+} + 6\text{Cl}^-$</p>	<p>б) Sn(IV): щелочи и аммиак образуют белый студенистый осадок ортооловянной кислоты, растворяющийся в щелочах с образованием станнатов (Na_2SnO_3).</p> <p>1.2 При взаимодействии растворимых карбонатов с солями олова(II) образуется белый осадок гидроксида олова(II) вследствие взаимного усиления гидролиза. При этом становится заметным образование пузырьков углекислого газа.</p> <p>1.3 В пробирку помещают 3-4 капли раствора SnCl_2 и по каплям добавляют бн. раствор NaOH. Выпадает белый осадок гидроксида олова(II). Добавляют раствор NaOH до растворения осадка. К полученному раствору прибавляют 2-3 капли раствора $\text{Bi}(\text{NO}_3)_3$. Выпадает черный осадок металлического висмута</p> <p>1.4 Металлический цинк восстанавливает $\text{Sn}(\text{II})$ и $\text{Sn}(\text{IV})$ до свободного металла, оседающего в виде серого губчатого слоя. В отличие от сурьмы, олово растворимо в HCl, а, значит, при выполнении реакции раствор не должен быть слишком кислым.</p> <p>1.5 Металлическое железо восстанавливает олово(IV) до олова(II), но не до металлического олова. Восстановление магнием или алюминием в растворе кислоты может привести к образованию серого осадка металлического олова.</p>
-------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------	---------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------

<p>2. Bi^{3+}</p>	<p>2.1 Гидролиз солей висмута</p> $\text{BiCl}_3 + \text{H}_2\text{O} = \text{BiOHCl}_2\downarrow + \text{HCl}$ $\text{BiOHCl}_2 + \text{H}_2\text{O} = \text{Bi(OH)}_2\text{Cl}\downarrow + \text{HCl}$ <p>2.2 Реакция с иодид-ионами</p> $\text{Bi}^{3+} + 3\text{I}^- = \text{BiI}_3\downarrow$ $\text{BiI}_3 + \text{I}^- = [\text{BiI}_4]^-$ <p>2.3 Реакция с 8-оксихинолином и йодидом калия</p> $\text{Bi}^{3+} + 4\text{I}^- = [\text{BiI}_4]^-$ $[\text{BiI}_4]^- + \text{C}_9\text{H}_6\text{NOH} + \text{H}^+ = \text{BiI}_4\text{H(C}_9\text{H}_6\text{NOH)}$ <p>2.4 Реакция восстановления висмута оловом (II)</p>	<p>2.1 В пробирку помещают 2 капли $\text{Bi(NO}_3)_3$, 2 капли раствора NaCl и 5-6 мл H_2O. Наблюдают образование осадка.</p> <p>2.2 Иодид-ионы образуют с ионами висмута черный осадок иодида висмута. К 1-2 каплям раствора соли висмута(III) добавляют по каплям раствор иодида калия до образования черного осадка. В избытке иодид-ионов осадок растворяется с образованием комплексного соединения оранжевого цвета. При разбавлении раствора снова выпадает BiI_3.</p> <p>2.3 На фильтровальную бумагу наносят каплю подкисленного до $\text{pH} \approx 1$ исследуемого на Bi^{3+} раствора, каплю раствора KI и каплю раствора 8-оксихинолина. В присутствии ионов Bi^{3+} образуется оранжевое пятно.</p> <p>2.4 Описание реакции приведено выше (1.3).</p>
<p>3. Cu^{2+}</p>	<p>3.1 Реакция со щелочами</p> $\text{Cu}^{2+} + 2\text{OH}^- = \text{Cu(OH)}_2\downarrow$ <p style="text-align: center;">(голубой)</p> $\text{Cu(OH)}_2 = \text{CuO} + \text{H}_2\text{O}$ <p style="text-align: center;">(черный)</p>	<p><i>Растворы солей Cu(II) могут быть окрашены в голубой или зеленый цвет.</i></p> <p>3.1 Едкие щелочи осаждают из растворов солей меди(II) голубой осадок Cu(OH)_2, который при нагревании теряет воду и переходит в оксид CuO черного цвета. К 5-6 каплям раствора соли меди приливают по каплям раствор NaOH или KOH до образования осадка.</p>

<p>3.2 Реакция с водным раствором аммиака</p> $2\text{Cu}^{2+} + \text{SO}_4^{2-} + 2\text{NH}_3 + 2\text{H}_2\text{O} = (\text{CuOH})_2\text{SO}_4\downarrow (a) + 2\text{NH}_4^+$ $(\text{CuOH})_2\text{SO}_4\downarrow + 8\text{NH}_3 = 2[\text{Cu}(\text{NH}_3)_4]^{2+} (б) + \text{SO}_4^{2-} + 2\text{OH}^-$ $[\text{Cu}(\text{NH}_3)_4]^{2+} + 4\text{H}^+ = \text{Cu}^{2+} (в) + 4\text{NH}_4^+$ <p>3.3 Реакция с гексацианоферратом (II) калия</p> $2\text{Cu}^{2+} + [\text{Fe}(\text{CN})_6]^{4-} = \text{Cu}_2[\text{Fe}(\text{CN})_6]\downarrow$ <p>3.4 Реакция с тиоцианат-ионами</p> $\text{Cu}^{2+} + 2\text{SCN}^- = \text{Cu}(\text{SCN})_2\downarrow$ <p>3.5 Реакция с иодидом калия</p> $2\text{Cu}^{2+} + 4\text{I}^- = 2\text{CuI}\downarrow + \text{I}_2$	<p>3.2 Раствор аммиака при медленном добавлении к раствору соли меди(II) сначала осаждает основную соль меди зеленовато-голубоватого цвета (а), которая затем растворяется в избытке реактива с образованием комплексного иона тетрааммин-меди(II) (б) интенсивно синего цвета. Ион тетраамминмеди(II) разрушается под действием кислот, вследствие чего синяя окраска переходит в голубую (в). К 3-4 каплям раствора соли меди прибавляют по каплям раствор аммиака.</p> <p>3.3 $\text{K}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6]$ образует с ионами меди красно-бурый осадок гексацианоферрата (II) меди. К 4-5 каплям раствора соли меди прибавляют 4-5 капель раствора гексацианоферрата(II) калия и наблюдают выпадение осадка.</p> <p>3.4 В пробирку к 2-3 каплям соли меди(II) по каплям добавляют избыток раствора KSCN. Содержимое пробирки встряхивают. Образуется черный осадок.</p> <p>3.5 Иодид калия восстанавливает ионы Cu^{2+} с образованием осадка CuI белого цвета, который окрашивается в бурый цвет выделяющимся при этом свободным иодом. К 4-5 каплям раствора соли меди прибавляют 4-5 капель раствора иодида калия и наблюдают появление бурой окраски и выпадение осадка.</p>
-----------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------	-----------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------

	<p>3.6 Реакции восстановления</p> $\text{Cu}^{2+} + \text{Zn}^0 = \text{Cu}^0\downarrow + \text{Zn}^{2+}$	<p>3.6 Металлические цинк, железо, алюминий восстанавливают ион Cu^{2+} до металла, выпадающего в виде красной губчатой массы. В раствор, содержащий катионы Cu^{2+}, подкисленный серной кислотой, бросают гранулу Zn (Al, Fe), нагревают.</p>
4. Cd^{2+}	<p>4.1 Реакция со щелочами и аммиаком</p> $\text{Cd}^{2+} + 2\text{OH}^- = \text{Cd}(\text{OH})_2$ $\text{Cd}(\text{OH})_2 + 4\text{NH}_3 = [\text{Cd}(\text{NH}_3)_4]^{2+} + 2\text{OH}^-$ <p>4.2 Реакция с растворимыми сульфидами и сероводородом</p> $\text{Cd}^{2+} + \text{S}^{2-} = \text{CdS}\downarrow$ <p>4.3 Реакция с дифенилкарбазидом</p>	<p>4.1 Едкие щелочи и аммиак осаждают из растворов солей кадмия белый осадок $\text{Cd}(\text{OH})_2$, не растворимый в избытке щелочи, но растворимый в кислотах и растворе аммиака. К 5-6 каплям раствора соли кадмия приливают по каплям раствор NaOH до образования осадка.</p> <p>4.2 Под действием сульфидов Cd^{2+} образует жёлтый осадок сульфида кадмия ($\text{pH} \geq 0,5$). К 4-5 каплям соли кадмия добавляют 5-6 капель раствора реактива.</p> <p>4.3 На фильтровальную бумагу наносят 2-3 капли раствора дифенилкарбазида и высушивают. Затем помещают 1 каплю исследуемого на ионы Cd^{2+} раствора. В течение 2 минут пятно обрабатывают парами аммиака. В присутствии ионов Cd^{2+} образуется сине-фиолетовое пятно.</p>
5. Hg^{2+}	<p>5.1 Реакция со щелочами</p> $\text{Hg}^{2+} + 2\text{OH}^- = \text{HgO}\downarrow + \text{H}_2\text{O}$	<p>5.1 Щелочи осаждают из водных растворов солей ртути(II) желтый осадок оксида ртути(II). К 5-6 каплям раствора соли ртути приливают по каплям раствор NaOH до образования осадка.</p>

<p>5.2 Реакция с аммиаком</p> $\text{Hg}^{2+} + \text{Cl}^- + 2\text{NH}_3 = [\text{HgNH}_2]\text{Cl}\downarrow + \text{NH}_4^+$ $[\text{HgNH}_2]\text{Cl} + 2\text{NH}_3 + \text{NH}_4^+ = [\text{Hg}(\text{NH}_3)_4]^{2+} + \text{Cl}^-$ <p>5.3 Реакция с иодидом калия</p> $\text{Hg}^{2+} + 2\text{I}^- = \text{HgI}_2\downarrow$ $\text{HgI}_2 + 2\text{I}^- = [\text{HgI}_4]^{2-}$ <p>5.4 Реакция с сероводородом и сульфидами</p> $3\text{Hg}^{2+} + 2\text{Cl}^- + 2\text{S}^{2-} = \text{Hg}_3\text{S}_2\text{Cl}_2\downarrow$ $\text{Hg}_3\text{S}_2\text{Cl}_2 + \text{S}^{2-} = 3\text{HgS}\downarrow + 2\text{Cl}^-$ <p>5.5 Реакция с хроматом калия K_2CrO_4</p> $\text{Hg}^{2+} + \text{CrO}_4^{2-} = \text{HgCrO}_4\downarrow$	<p>5.2 Раствор аммиака осаждают из водных растворов солей ртути(II) белый осадок $[\text{HgNH}_2]\text{Cl}$, растворимый в избытке реактива с образованием бесцветного комплексного соединения хлорида тетраамминртути(II). К 3-4 каплям раствора соли ртути прибавляют по каплям раствор аммиака.</p> <p>5.3 При взаимодействии иодид-ионов с катионами ртути Hg^{2+} (pH \approx 4-6) образуется оранжево-красный осадок иодида ртути(II), растворимый в избытке реактива с образованием бесцветного комплексного тетраиодомеркурат(II)-иона. К 4-5 каплям раствора соли ртути прибавляют 1-2 капли раствора иодида калия и наблюдают выпадение осадка.</p> <p>5.4 Сульфиды осаждают из растворов солей ртути(II) черный осадок сульфида ртути(II). Реакция с хлоридом ртути(II) происходит через стадию образования осадка $\text{Hg}_3\text{S}_2\text{Cl}_2$ белого цвета, который затем чернеет вследствие образования HgS. К 4-5 каплям соли ртути добавляют 5-6 капель раствора реактива.</p> <p>5.5 При взаимодействии хромат-ионов с ионами Hg^{2+} (pH \approx 6-8) образуется желтый осадок. К 1-2 каплям раствора соли ртути(II) добавляют 3-4 капли раствора хромата калия.</p>
-------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------	--------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------

	<p>5.6 Реакции восстановления</p> <p>а) реакция с хлоридом олова(II)</p> $2\text{Hg Cl}_2 + [\text{SnCl}_4]^{2-} = \text{Hg}_2\text{Cl}_2\downarrow + [\text{SnCl}_6]^{2-}$ $\text{Hg}_2\text{Cl}_2 + [\text{SnCl}_4]^{2-} = 2\text{Hg} + [\text{SnCl}_6]^{2-}$ <p>б) реакция с металлической медью</p> $\text{Hg}^{2+} + \text{Cu}\downarrow = \text{Hg}\downarrow + \text{Cu}^{2+}$	<p>5.6</p> <p>а) Катионы Hg^{2+} восстанавливаются оловом(II) вначале до Hg_2^{2+}, а затем до металлической ртути. В пробирку вносят 2-3 капли раствора хлорида ртути(II) и прибавляют по каплям раствор хлорида олова(II). Выпадает белый осадок каломели Hg_2Cl_2, который постепенно темнеет.</p> <p>б) Данную реакцию проводят на поверхности медной пластинки. Аналитический эффект – появление серебристого налета металлической ртути.</p>
<p>6. Sb³⁺, Sb⁵⁺</p>	<p>6.1 Гидролиз</p> $[\text{SbCl}_6]^{3-} + \text{H}_2\text{O} = \text{SbOCl}\downarrow + 5\text{Cl}^- + 2\text{H}^+$ $[\text{SbCl}_6]^- + 2\text{H}_2\text{O} = \text{SbOCl}_2\downarrow + 5\text{Cl}^- + 4\text{H}^+$ <p>6.2 Реакция со щелочами</p> $[\text{SbCl}_6]^{3-} + 3\text{OH}^- = \text{Sb}(\text{OH})_3\downarrow + 6\text{Cl}^-$ $[\text{SbCl}_6]^- + 5\text{OH}^- = \text{SbO}_2(\text{OH}) + 6\text{Cl}^- + 2\text{H}_2\text{O}$ <p>6.3 Реакция с сероводородом и сульфидами</p> $2[\text{SbCl}_6]^{3-} + 3\text{H}_2\text{S} = \text{Sb}_2\text{S}_3\downarrow + 6\text{H}^+ + 12\text{Cl}^-$ $\text{Sb}_2\text{S}_3 + 3\text{S}^{2-} = 2\text{SbS}_3^-$	<p>6.1 Несколько капель раствора соли сурьмы(III) или сурьмы(V) сильно разбавляют водой. Выпадает белый осадок основной соли.</p> <p>6.2 При действии щелочей на растворы солей сурьмы образуются белые осадки $\text{Sb}(\text{OH})_3$ и оксидатригидроксида сурьмы(V) $\text{SbO}_2(\text{OH})$. К 5-6 каплям раствора соли сурьмы приливают по каплям раствор NaOH до образования осадка.</p> <p>6.3 Сульфид-ионы образуют с солями сурьмы(III) в кислой среде оранжево-красные осадки сульфидов, растворимые в избытке Na_2S с образованием тиосолей. К 4-5 каплям соли сурьмы(III) добавляют 5-6 капель концентрированной соляной кислоты и 5-6 капель раствора сульфида натрия.</p>

Окончание табл.

	<p>6.4 Восстановление до металлической сурьмы</p> $2[\text{SbCl}_6]^{3-} + 3\text{Sn} = 2\text{Sb}\downarrow + 3\text{Sn}^{2+} + 12\text{Cl}^-$ <p>6.5 Реакция с тиосульфатом натрия</p> $2\text{Sb}^{3+} + 2\text{S}_2\text{O}_3^{2-} + 3\text{H}_2\text{O} = \text{Sb}_2\text{OS}_2\downarrow + 2\text{SO}_4^{2-} + 6\text{H}^+$	<p>6.4 Алюминий, олово и цинк восстанавливают в кислой среде соединения сурьмы(III) и (V) до металлической сурьмы. Реакцию можно проводить на фольге или грануле металла, на поверхности которых образуется черное пятно металлической сурьмы.</p> <p>6.5 $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ в слабокислой среде образует при нагревании с соединениями сурьмы(III) красный осадок сероокиси сурьмы Sb_2OS_2 (сурьмяная киноварь).</p>
--	--------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------	-------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------

Качественные реакции катионов V аналитической группы

Ион	Уравнение реакции	Условия выполнения, признаки присутствия катиона, свойства осадка
7. Ag^+	<p>7.1 Реакция со щелочами и аммиаком</p> $2\text{Ag}^+ + 2\text{OH}^- = \text{Ag}_2\text{O}\downarrow + \text{H}_2\text{O}$ <p>7.2 Реакция с хлорид-ионами</p> $\text{Ag}^+ + \text{Cl}^- = \text{AgCl}\downarrow$ <p>7.3 Реакция с бромид-ионами</p> $\text{Ag}^+ + \text{Br}^- = \text{AgBr}\downarrow$	<p>7.1 При действии щелочей на растворы солей серебра образуется черный осадок оксида серебра. При действии аммиака также может выпасть осадок Ag_2O, который быстро растворяется в избытке реагента.</p> <p>7.2 Хлорид-ионы образуют с катионами серебра белый творожистый осадок хлорида серебра. К 3-4 каплям раствора нитрата серебра прибавляют 4-5 капель раствора HCl. Проверяют растворимость осадка в аммиаке.</p> <p>7.3 При взаимодействии с ионами Ag^+ бромид-ионы образуют творожистый осадок бледно-желтого цвета. К 3-4 каплям раствора AgNO_3 прибавляют равное количество раствора KBr. Полученный осадок проверяют на растворимость в аммиаке, растворе $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$.</p>

	<p>7.4 Реакция с иодид-ионами</p> $\text{Ag}^+ + \text{I}^- = \text{AgI} \downarrow$ <p>7.5 Реакция с растворимыми хроматами</p> $2\text{Ag}^+ + \text{CrO}_4^{2-} = \text{Ag}_2\text{CrO}_4 \downarrow$ <p>7.6 Реакция восстановления</p> $4[\text{Ag}(\text{NH}_3)_2]\text{OH} + \text{HCOH} = 4\text{Ag} \downarrow + (\text{NH}_4)_2\text{CO}_3 + 6\text{NH}_3 + 2\text{H}_2\text{O}$	<p>7.4 При взаимодействии с ионами Ag^+ иодид-ионы образуют творожистый осадок желтого цвета. К 3-4 каплям раствора AgNO_3 прибавляют равное количество раствора KI. Полученный осадок проверяют на растворимость в аммиаке, растворе $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$.</p> <p>7.5 При взаимодействии с растворами солей серебра хромат-ионы образуют кирпично-красный осадок хромата серебра Ag_2CrO_4. К 4-5 каплям раствора соли серебра добавляют 5-6 капель раствора реактива. Осадок растворим в аммиаке и азотной кислоте, но трудно растворим в уксусной кислоте.</p> <p>7.6 Ионы серебра восстанавливаются альдегидами, аскорбиновой кислотой, ионами $\text{Fe}(\text{II})$, $\text{Sn}(\text{II})$ и др. до металлического серебра. В пробирку помещают несколько капель раствора соли серебра и добавляют 8-10 капель 2н. раствора аммиака и несколько капель формалина. При погружении пробирки в горячую воду на стенках образуется блестящее зеркало металлического серебра.</p>
<p>8. Pb^{2+}</p>	<p>8.1 Реакция с хлорид-ионами</p> $\text{Pb}^{2+} + 2\text{Cl}^- = \text{PbCl}_2 \downarrow$ <p>8.2 Реакция с иодид-ионами</p> $\text{Pb}^{2+} + 2\text{I}^- = \text{PbI}_2 \downarrow$ $\text{PbI}_2 + 2\text{I}^- = [\text{PbI}_4]^{2-}$	<p>8.1 Соляная кислота и её соли с ионами свинца образуют осадок белого цвета PbCl_2. К 2 каплям раствора соли свинца добавляют 2 капли раствора HCl; содержимое пробирки тщательно перемешивают.</p> <p>8.2 Ионы свинца осаждаются иодид-ионами в виде желтого садка PbI_2, легкорастворимого при нагревании и вновь выпадающего при охлаждении раствора. Это одна из наиболее красивых аналитических реакций («золотой дождь»). В пробирку к 4-5 каплям раствора $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$ добавляют</p>

	<p>8.3 Реакция с хроматом калия K_2CrO_4 (бихроматом калия $K_2Cr_2O_7$)</p> $Pb^{2+} + CrO_4^{2-} = PbCrO_4$ <p>8.4 Реакция с сульфид-ионами</p> $Pb^{2+} + S^{2-} = PbS\downarrow$ $2Pb^{2+} + S^{2-} + 2Cl^- = Pb_2SCl_2\downarrow$ <p>8.5 Реакция со щелочами и аммиаком</p> $Pb^{2+} + 2OH^- = Pb(OH)_2\downarrow$ $Pb(OH)_2\downarrow + 2H^+ = Pb^{2+} + 2H_2O$ $Pb(OH)_2\downarrow + 2OH^- = [Pb(OH)_4]^{2-}$	<p>4-5 капель KI. К полученному осадку добавляют 5-6 капель H_2O и 2 капли раствора CH_3COOH и нагревают на водяной бане. После растворения осадка пробирку охлаждают под струей холодной воды.</p> <p>8.3 Хромат и бихромат калия осаждают из растворов солей свинца жёлтый кристаллический осадок $PbCrO_4$. К 4-5 каплям раствора соли свинца добавляют 5-6 капель раствора хромата или бихромата калия. К полученному осадку добавляют по каплям раствор NaOH или KOH. Наблюдают растворение осадка.</p> <p>8.4 При действии сульфид-ионов на нейтральные, подкисленные и щелочные растворы солей свинца(II) выделяется чёрный осадок сульфида свинца. При избытке в растворе соляной кислоты выделяется оранжево-красный осадок Pb_2SCl_2.</p> <p>8.5 При добавлении щелочей или аммиака к раствору солей свинца(II) выпадает белый осадок, обладающий амфотерными свойствами, т.е. растворяющийся и в кислотах, и в щелочах.</p>
<p>9. Hg₂²⁺</p>	<p>9.1 Реакция с сульфид-ионами</p> $Hg_2^{2+} + S^{2-} = Hg\downarrow + HgS\downarrow$	<p>9.1 При добавлении сульфид-ионов к раствору, содержащему ионы $Hg(I)$, образуется черный осадок, состоящий из HgS и Hg.</p>

<p>9.2 Реакция с аммиаком</p> $2\text{Hg}_2\text{Cl}_2 + 4\text{NH}_3 + \text{H}_2\text{O} = 2\text{Hg}\downarrow + [\text{Hg}_2\text{NH}_2]\text{Cl}\downarrow + 3\text{NH}_4\text{Cl}$ <p>9.3 Реакция со щелочами</p> $\text{Hg}_2^{2+} + 2\text{OH}^- = \text{Hg}_2\text{O}\downarrow + \text{H}_2\text{O}$ <p>9.4 Реакция восстановления (SnCl₂, Cu)</p> $\text{Hg}_2^{2+} + \text{Sn}^{2+} + 6\text{Cl}^- = 2\text{Hg}^0 + [\text{SnCl}_6]^{2-}$ $\text{Hg}_2^{2+} + \text{Cu} = 2\text{Hg}^0 + \text{Cu}^{2+}$ <p>9.5 Реакция с дифенилкарбазоном (дифенилкарбазидом)</p> <p>9.6 Реакция с хромат-ионами</p> $\text{Hg}_2^{2+} + \text{CrO}_4^{2-} = \text{Hg}_2\text{CrO}_4\downarrow$ <p>9.7 Реакция с иодид-ионами</p> $\text{Hg}_2^{2+} + 2\text{I}^- = \text{Hg}_2\text{I}_2\downarrow$ $\text{Hg}_2\text{I}_2\downarrow + 2\text{KI} = \text{K}_2\text{HgI}_4 + \text{Hg}\downarrow$	<p>9.2 При действии аммиака на Hg_2Cl_2 образуется черный осадок Hg и HgNH_2Cl. К 3-4 каплям раствора $\text{Hg}_2(\text{NO}_3)_2$ добавляют 3-4 капли 2М HCl. Образуется белый осадок Hg_2Cl_2.</p> <p>9.3 При взаимодействии гидроксидов щелочных металлов с $\text{Hg}_2(\text{NO}_3)_2$ образуется чёрный осадок оксида ртути(I).</p> <p>9.4 На очищенную азотной кислотой медную монету помещают 1-2 капли раствора $\text{Hg}_2(\text{NO}_3)_2$. Через 3-4 минуты на поверхности под каплей образуется темно-серое пятно металлической ртути. При очень малых концентрациях пятно получается светло-серым, так как на поверхности медной монеты образуется амальгама меди.</p> <p>9.5 Дифенилкарбазон и дифенилкарбазид с катионами ртути образуют соединение сине-фиолетового цвета. На предметное стекло помещают каплю анализируемого на Hg_2^{2+} ионы раствора, добавляют 2н. HNO_3 и каплю реактива. Капля приобретает синюю или фиолетовую окраску.</p> <p>9.6 Хромат-ионы взаимодействуют с ионами ртути(I) с образованием осадка хромата ртути(I) красного цвета.</p> <p>9.7 Растворимые иодиды образуют с ионами ртути (I) зеленоватый осадок Hg_2I_2, который растворяется в избытке реагента.</p>
-------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------	--------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------

Вопросы для контроля

1. Наиболее характерные качественные реакции катионов IV группы.
2. По какому принципу катионы IV группы делятся на подгруппы? Приведите уравнения реакций.
3. Назовите цвета сульфидов катионов IV группы и охарактеризуйте их свойства.
4. Какие органические реагенты и при каких условиях используются для обнаружения катионов IV группы?
5. Обоснуйте выбор условий осаждения катионов IV группы групповым реагентом.
6. Каким образом можно осадить катионы IV группы, не используя H_2S ?
7. Приведите два способа разделения и определения смеси катионов: Cu^{2+} , Bi^{3+} , Cd^{2+} .
8. Как разделить и определить смесь соединений Sn(IV) и Sb(V) ?
9. Почему катионы свинца можно отнести и к IV, и к V группе?
10. Как отделить и определить свинец(II), если он осажден с катионами IV группы?
11. Сульфид какого катиона IV группы характеризуется минимальной растворимостью в воде? Предложите пути его растворения, напишите уравнения реакций.
12. Обоснуйте значение концентрации раствора HCl , используемой для осаждения V группы.
13. Назовите наиболее характерные реакции катионов V группы.
14. В смеси катионов присутствуют ионы серебра, но при попытке обнаружить их растворением осадка хлоридов катионов V группы в аммиаке с последующим осаждением они не обнаруживаются. Объясните, что происходит с ионами серебра. Как их обнаружить?

Задание для самостоятельной работы

Используя литературу, изучить принципы разделения катионов на группы в кислотно-основной и аммиачно-фосфатной классификациях. Предложить ход анализа смеси катионов всех групп с использованием сероводородного, кислотно-основного и аммиачно-фосфатного методов. Для выполнения задания предлагается воспользоваться приведенными ниже краткими схемами разделения катионов.

ЛАБОРАТОРНАЯ РАБОТА № 6

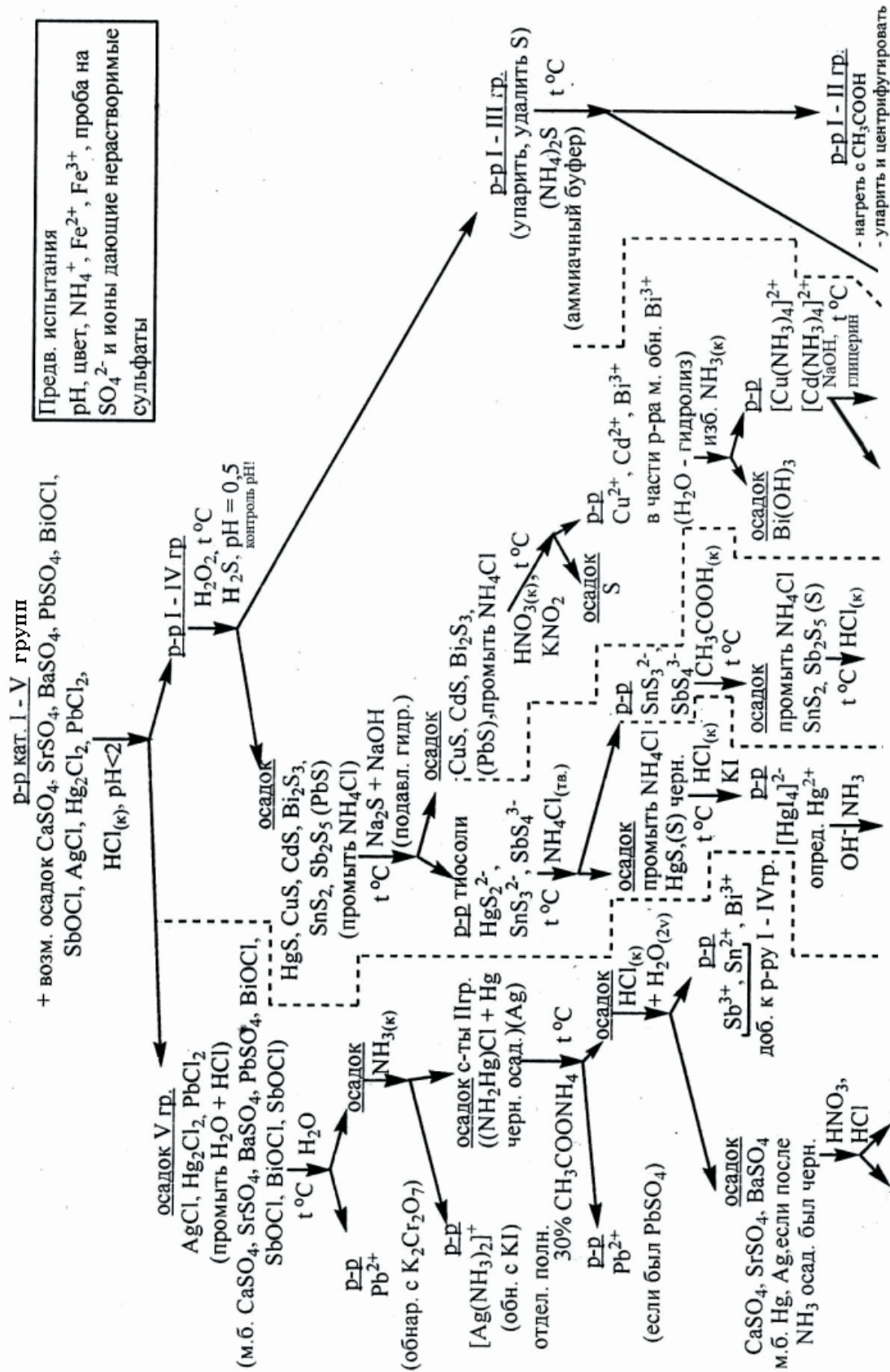
Систематический анализ смеси катионов I - V аналитических групп

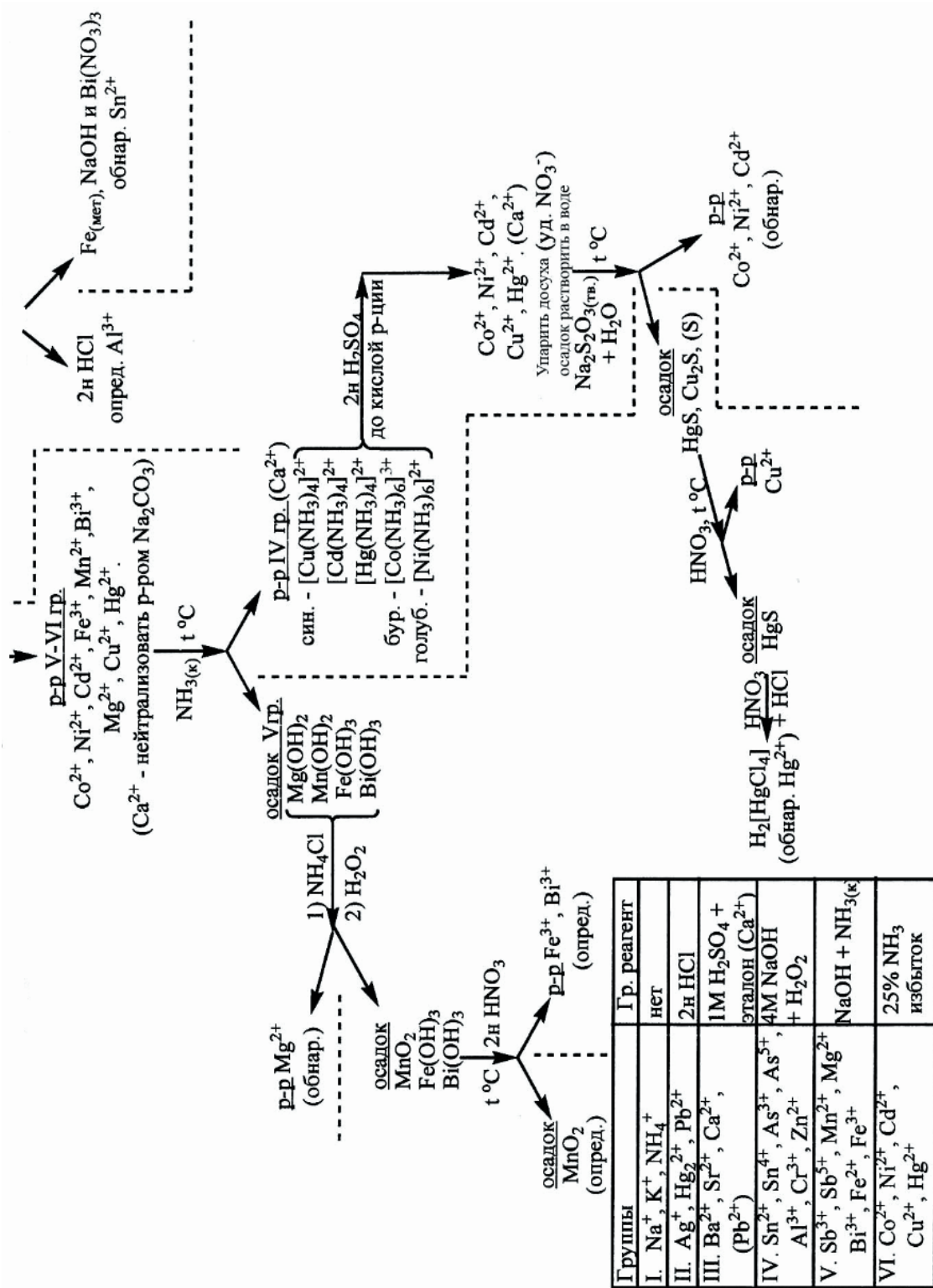
Выполнив задание для самостоятельной работы, приведенного выше, и сдав отчет преподавателю о его выполнении, провести анализ смеси катионов с использованием одного из методов.

При выполнении анализа следует обратить внимание на три основных этапа:

- 1) предварительные испытания;
- 2) растворение осадка, если он присутствует;
- 3) обнаружение катионов согласно методике.

Схема разделения катионов по серводородному методу:





Окончание схемы

ЛАБОРАТОРНАЯ РАБОТА № 7

Изучение свойств анионов I-III аналитических групп

Реакции обнаружения и идентификации анионов могут быть основаны на их окислительно-восстановительных свойствах, способности образовывать малорастворимые соединения, а также на взаимодействии с кислотами с образованием газообразных продуктов. Существует несколько классификаций анионов, в том числе основанные на окислительно-восстановительных свойствах (анионы-окислители, анионы-восстановители, индифферентные анионы), на растворимости солей бария, кальция и серебра в соответствующих кислотах, способности образовывать газообразные вещества при действии кислот и др. В настоящем пособии рассматривается классификация, основанная на различной растворимости солей бария и серебра. Согласно указанной классификации анионы делят на три группы.

К I группе относятся анионы, образующие малорастворимые соединения с ионами бария и способные растворяться в разбавленных кислотах (искл. BaSO_4): SO_4^{2-} , SO_3^{2-} , $\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$, CO_3^{2-} , PO_4^{3-} , BO_2^- , F^- , SiO_3^{2-} , $\text{C}_2\text{O}_4^{2-}$, CrO_4^{2-} , $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$, AsO_4^{3-} , AsO_3^{3-} . Групповым реагентом для этих анионов является хлорид бария в нейтральном или слабощелочном растворе.

Ко II группе относятся анионы, образующие малорастворимые соли с ионами серебра: Cl^- , Br^- , I^- , S^{2-} , SCN^- , CN^- , BrO_3^- , ClO^- и др. Групповым реагентом для этих анионов является нитрат серебра в присутствии 2н. HNO_3 . Анионы II группы образуют с ионами серебра соли, малорастворимые в воде и разбавленной азотной кислоте.

К III группе относятся анионы: NO_3^- , NO_2^- , CH_3COO^- , MnO_4^- , ClO_3^- и др. Соединения этих анионов с ионами бария и серебра растворимы в воде, и группового реагента для этой группы нет.

Качественные реакции анионов I аналитической группы

Анион	Реактив, уравнение реакции	Условия выполнения, признаки присутствия аниона, свойства осадка
1. SO_4^{2-}	1.1 Реакция с ионами бария $\text{SO}_4^{2-} + \text{Ba}^{2+} = \text{BaSO}_4\downarrow$	1.1 К 4-5 каплям раствора соли, содержащей сульфат-ионы, добавляют 5-6 капель раствора соли бария. Образуется белый осадок, нерастворимый в кислотах.

	<p>1.2 Реакция с ионами свинца</p> $\text{SO}_4^{2-} + \text{Pb}^{2+} = \text{PbSO}_4\downarrow$	<p>1.2 К 4-5 каплям раствора соли, содержащей сульфат-ионы, добавляют 5-6 капель раствора соли свинца. Сульфат свинца растворяется в щелочах и ацетате аммония.</p>
<p>2. SO_3^{2-}</p>	<p>2.1 Реакция с ионами бария</p> $\text{SO}_3^{2-} + \text{Ba}^{2+} = \text{BaSO}_3\downarrow$ <p>2.2 Реакция с ионами серебра</p> $\text{SO}_3^{2-} + 2 \text{Ag}^+ = \text{Ag}_2\text{SO}_3\downarrow$ $\text{Ag}_2\text{SO}_3\downarrow + \text{H}_2\text{O} \xrightarrow{t} 2\text{Ag}\downarrow + 2\text{H}^+ + \text{SO}_4^{2-}$ <p>2.3. Реакция с минеральными кислотами</p> $\text{SO}_3^{2-} + 2\text{H}^+ = \text{SO}_2\uparrow + \text{H}_2\text{O}$ <p>2.4. Окислительно-восстановительные реакции:</p> <p>а) $\text{SO}_3^{2-} + \text{I}_2 + \text{H}_2\text{O} = \text{SO}_4^{2-} + 2\text{H}^+ + 2\text{I}^-$</p>	<p>2.1 К 4-5 каплям раствора соли, содержащей сульфит-ионы, добавляют 5-6 капель раствора соли бария. Образуется белый осадок, который растворяется в кислотах.</p> <p>2.2 К 4-5 каплям раствора соли, содержащей сульфит-ионы, добавляют 5-6 капель раствора соли серебра. Образуется белый осадок сульфита серебра, растворимый в азотной кислоте; в избытке сульфит-ионов растворяется с образованием комплексного соединения. При нагревании осадок сульфита серебра чернеет.</p> <p>2.3 К 4-5 каплям раствора соли, содержащей сульфит-ионы, добавляют 5-6 капель раствора кислоты. Минеральные кислоты разлагают сульфиты с выделением газообразного оксида серы SO_2 с характерным запахом горячей серы.</p> <p>2.4</p> <p>а) действие окислителей К 4-5 каплям раствора J_2 или KMnO_4 добавляют 5-6 капель раствора соли, содержащей сульфит-ионы. Раствор обесцвечивается.</p>

	<p>б) $\text{SO}_3^{2-} + 2\text{S}^{2-} + 6\text{H}^+ = 3\text{S}\downarrow + 3\text{H}_2\text{O}$</p> <p>$3\text{Zn} + \text{SO}_3^{2-} + 8\text{H}^+ = 3\text{Zn}^{2+} + \text{H}_2\text{S} + 3\text{H}_2\text{O}$</p> <p>2.5 Реакция с нитропруссидом натрия</p>	<p>б) действие восстановителей В кислой среде сульфит-ионы восстанавливаются до сульфид-ионов или серы.</p> <p>2.5 Нитропруссид натрия $\text{Na}_2[\text{Fe}(\text{CN})_5\text{NO}]$ окрашивает нейтральные растворы сульфитов в розово-фиолетовый цвет (состав продуктов точно не установлен). Ионы Zn^{2+} усиливают окраску. Ион S^{2-} дает с нитропруссидом фиолетовую окраску и, следовательно, мешает обнаружению сульфит-ионов.</p>
<p>3. CO_3^{2-}</p>	<p>3.1 Реакция с ионами бария</p> <p>$\text{CO}_3^{2-} + \text{Ba}^{2+} = \text{BaCO}_3\downarrow$</p> <p>3.2 Реакция с ионами серебра</p> <p>$\text{CO}_3^{2-} + 2\text{Ag}^+ = \text{Ag}_2\text{CO}_3\downarrow$</p> <p>3.3 Реакция с минеральными кислотами</p> <p>$\text{CO}_3^{2-} + 2\text{H}^+ = \text{CO}_2\uparrow + \text{H}_2\text{O}$</p>	<p>3.1 К 4-5 каплям раствора соли, содержащей карбонат-ионы, добавляют 5-6 капель раствора соли бария. BaCO_3 растворяется в кислотах.</p> <p>3.2 Минеральные кислоты разлагают карбонаты с выделением CO_2. К 4-5 каплям раствора соли, содержащей карбонат-ионы, добавляют 5-6 капель раствора нитрата серебра.</p> <p>3.3 К 4-5 каплям раствора соли, содержащей карбонат-ионы, добавляют 5-6 капель раствора соляной кислоты. Наблюдается выделение углекислого газа. При пропускании выделяющегося газа через раствор $\text{Ba}(\text{OH})_2$ выпадает белый осадок BaCO_3.</p>
<p>4. PO_4^{3-}</p>	<p>4.1 . Реакция с ионами бария</p> <p>$\text{HPO}_4^{2-} + \text{Ba}^{2+} = \text{BaHPO}_4\downarrow$</p>	<p>4.1 Ионы бария образуют с гидрофосфат-ионами белый осадок гидрофосфата бария BaHPO_4 (в нейтральной среде) или фосфата бария (в щелочной среде)</p>

	<p>$2\text{HPO}_4^{2-} + 3\text{Ba}^{2+} + 2\text{OH}^- =$ $= \text{Ba}_3(\text{PO}_4)_2\downarrow + 2\text{H}_2\text{O}$</p> <p>4.2 Реакция с ионами серебра</p> <p>$\text{PO}_4^{3-} + 3\text{Ag}^+ = \text{Ag}_3\text{PO}_4\downarrow$</p> <p>4.3 Реакция с магниальной смесью (MgCl₂+ NH₄OH+ NH₄Cl)</p> <p>$\text{HPO}_4^{2-} + \text{Mg}^{2+} + \text{NH}_4\text{OH} =$ $\text{MgNH}_4\text{PO}_4\downarrow + \text{H}_2\text{O}$</p> <p>4.4 Реакция с молибденовой жидкостью ((NH₄)₂MoO₄ + HNO₃)</p> <p>$\text{PO}_4^{3-} + 3\text{NH}_4^+ + 12\text{MoO}_4^{2-} + 24\text{H}^+$ $= (\text{NH}_4)_3[\text{PMo}_{12}\text{O}_{40}]\downarrow +$ $12\text{H}_2\text{O}$</p>	<p>Ba₃(PO₄)₂. Осадки растворяются в кислотах. К 4-5 каплям раствора соли, содержащей фосфат-ионы, добавляют 5-6 капель раствора хлорида бария.</p> <p>4.2 Ионы серебра образуют с фосфат-ионами желтый осадок фосфата серебра Ag₃PO₄. Осадок растворим в азотной кислоте и аммиаке. К 4-5 каплям раствора соли, содержащей фосфат-ионы, добавляют 5-6 капель раствора нитрата серебра.</p> <p>4.3 Магниальная смесь образует с гидрофосфатами белый кристаллический осадок фосфата магния-аммония MgNH₄PO₄. К 2-3 каплям раствора соли магния приливают 3-4 капли 2н. соляной кислоты и 2-3 капли раствора Na₂HPO₄. К смеси прибавляют по каплям раствор аммиака, перемешивая содержимое пробирки. Выпадает кристаллический осадок MgNH₄PO₄.</p> <p>4.4 Молибденовая жидкость образует с фосфатами желтый кристаллический осадок фосфомолибдата аммония (NH₄)₃[PMo₁₂O₄₀]. Осадок растворяется в избытке фосфатов. 2-3 капли раствора кипятят несколько минут с концентрированной HNO₃, после чего прибавить 2-3 капли молибденовой жидкости и слегка нагревают.</p>
--	-----------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------	--------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------

<p>5. CrO₄²⁻ и Cr₂O₇²⁻</p>	<p>5.1 Реакция с ионами бария $\text{CrO}_4^{2-} + \text{Ba}^{2+} = \text{BaCrO}_4 \downarrow$</p> <p>5.2 Реакция с ионами серебра $\text{CrO}_4^{2-} + 2\text{Ag}^+ = \text{Ag}_2\text{CrO}_4 \downarrow$</p> <p>5.3 Реакция с бензидином $\text{C}_{12}\text{H}_8(\text{NH}_2)_2$</p> <p>5.4 Реакция с дифенилкарбазидом $(\text{C}_6\text{H}_5\text{N}_2\text{H}_4)_2\text{CO}$</p> <p>5.5 Реакция восстановления хрома (VI) до хрома (III) $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-} + 3\text{SO}_3^{2-} + 8\text{H}^+ = 2\text{Cr}^{3+} + 3\text{SO}_4^{2-} + 4\text{H}_2\text{O}$</p>	<p>5.1 Ионы бария образуют с хромат- и бихромат-ионами желтый осадок хромата бария BaCrO₄. К 2-3 каплям раствора, содержащего хромат- или бихромат-ионы, добавляют 3-4 капли ацетатной буферной смеси и 2-3 капли раствора хлорида бария.</p> <p>5.2 Ионы серебра образуют с хромат- и бихромат-ионами кирпично-красный осадок хромата серебра Ag₂CrO₄. К 2-3 каплям раствора, содержащего хромат- или бихромат-ионы, добавляют 3-4 капли ацетатной буферной смеси и 2-3 капли раствора нитрата серебра.</p> <p>5.3 Бензидин окисляется хромат- и бихромат-ионами с образованием продукта, имеющего синюю окраску. К 2-3 каплям раствора, содержащего хромат- или бихромат-ионы, добавляют 3-4 капли уксусной кислоты и 3-4 капли раствора бензидина.</p> <p>5.4 Сильнокислые растворы солей хрома(VI) реагируют с дифенилкарбазидом с образованием продукта фиолетового цвета. К 2-3 каплям раствора соли хрома(VI) добавляют 3-4 капли соляной кислоты и 3-4 капли раствора дифенилкарбазида.</p> <p>5.5 В кислой среде под действием восстановителей, например, Na₂SO₃, H₂S, Fe²⁺, происходит восстановление соединений хрома(VI). К 2-3 каплям раствора, содержащего хромат- или</p>
--------------------------------------------------------------------------------------------------------------------	--------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------	----------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------

<p>6. $C_2O_4^{2-}$</p>	<p>6.1. Реакция с ионами бария $C_2O_4^{2-} + Ba^{2+} = BaC_2O_4$</p> <p>6.2. Реакция с ионами серебра $C_2O_4^{2-} + 2Ag^+ = Ag_2C_2O_4 \downarrow$</p> <p>6.3. Реакция с ионами кальция $C_2O_4^{2-} + Ca^{2+} = CaC_2O_4 \downarrow$</p> <p>6.4 Окисление перманганатом калия $5C_2O_4^{2-} + 2MnO_4^- + 16H^+ = 2Mn^{2+} + 10CO_2 + 8H_2O$</p>	<p>дихромат-ионы, добавляют 3-4 капли H_2SO_4 и 3-4 капли раствора Na_2SO_3.</p> <p>6.1 Ионы бария образуют с оксалат-ионами белый осадок оксалата бария BaC_2O_4, растворимого в кислотах. К 4-5 каплям раствора, содержащего оксалат-ионы, добавляют 5-6 капель раствора хлорида бария.</p> <p>6.2 Ионы серебра образуют с оксалат-ионами белый творожистый осадок оксалата серебра $Ag_2C_2O_4$. Осадок растворим в азотной кислоте и аммиаке. К 4-5 каплям раствора, содержащего оксалат-ионы, добавляют 5-6 капель раствора нитрата серебра.</p> <p>6.3 Ионы кальция осаждают оксалат-ионы в виде белого осадка оксалата кальция CaC_2O_4, растворимого в минеральных кислотах и нерастворимого в уксусной кислоте. К 4-5 каплям раствора, содержащего оксалат-ионы, добавляют 5-6 капель раствора соли кальция.</p> <p>6.4 В кислой среде происходит окисление оксалат-ионов $KMnO_4$ до CO_2. К 2-3 каплям раствора, содержащего оксалат-ионы, добавляют 3-4 капли серной кислоты, нагревают и добавляют 3-4 капли раствора $KMnO_4$. Раствор обесцвечивается.</p>
<p>7. $S_2O_3^{2-}$</p>	<p>7.1 Реакция с ионами бария $S_2O_3^{2-} + Ba^{2+} = BaS_2O_3 \downarrow$</p>	<p>7.1 Растворимые соли бария образуют с тиосульфат-ионами белый осадок.</p>

<p>7.2 Реакция с ионами серебра</p> $2\text{Ag}^+ + \text{S}_2\text{O}_3^{2-} = \text{Ag}_2\text{S}_2\text{O}_3\downarrow (a)$ $\text{Ag}_2\text{S}_2\text{O}_3\downarrow + 3\text{S}_2\text{O}_3^{2-} = 2[\text{Ag}(\text{S}_2\text{O}_3)_2]^{3-} (б)$ $\text{Ag}_2\text{S}_2\text{O}_3\downarrow + \text{H}_2\text{O} = \text{Ag}_2\text{S}\downarrow + 2\text{H}^+ + \text{SO}_4^{2-} (в)$ <p>7.3 Реакция с разбавленными растворами кислот</p> $\text{S}_2\text{O}_3^{2-} + 2\text{H}^+ = \text{H}_2\text{S}_2\text{O}_3 = \text{SO}_2\uparrow + \text{S}\downarrow + \text{H}_2\text{O}$ <p>7.4 Взаимодействие с окислителями</p> <p>а) $2\text{S}_2\text{O}_3^{2-} + \text{I}_2 = \text{S}_4\text{O}_6^{2-} + 2\text{I}^-$</p> <p>б) $2\text{MnO}_4^- + 3\text{S}_2\text{O}_3^{2-} + 6\text{H}^+ = 2\text{Mn}^{2+} + \text{S}_4\text{O}_6^{2-} + 2\text{SO}_4^{2-} + 3\text{H}_2\text{O}$</p> <p>7.5. Реакция с ионами Fe³⁺</p> $2\text{Fe}^{3+} + 2\text{S}_2\text{O}_3^{2-} = 2\text{Fe}^{2+} + \text{S}_4\text{O}_6^{2-}$ <p>7.6 Реакция с нитропруссидом натрия</p>	<p>7.2 Ионы серебра взаимодействуют с тиосульфат-ионами с образованием белого осадка (а), который растворяется при добавлении избытка Na₂S₂O₃ (б). В дальнейшем цвет осадка постепенно меняется до черного (в).</p> <p>7.3 Разбавленные кислоты взаимодействуют с тиосульфат-ионами с образованием тиосерной кислоты, продуктами разрушения которой являются SO₂ (запах горящей серы) и S (появление мути).</p> <p>7.4</p> <p>а) Иод в кислой или нейтральной среде окисляет тиосульфат-ионы до тетраионат-ионов, и раствор иода обесцвечивается.</p> <p>б) KMnO₄ и другие сильные окислители окисляют тиосульфат-ионы с образованием смеси продуктов. Раствор перманганата калия обесцвечивается.</p> <p>7.5 Растворимые соли железа(III) дают с растворами тиосульфатов темно-фиолетовое окрашивание, обусловленное образованием комплексного соединения Na[Fe(S₂O₃)₂]. Окраска исчезает вследствие восстановления железа(III) до железа(II).</p> <p>7.6 Нитропруссид натрия образует с тиосульфат-ионами соединение, окрашенное в синий цвет.</p>
---------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------	---------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------

Качественные реакции анионов II аналитической группы

Ион	Уравнение реакции	Условия выполнения, признаки присутствия аниона, свойства осадка
1. Cl ⁻	<p>1.1 Реакция с ионами серебра</p> $\text{Cl}^- + \text{Ag}^+ = \text{AgCl}\downarrow$ <p>1.2 Окисление перманганатом калия</p> $10\text{Cl}^- + 2\text{MnO}_4^- + 16\text{H}^+ = 5\text{Cl}_2\uparrow + 2\text{Mn}^{2+} + 8\text{H}_2\text{O}$	<p>1.1 Соли серебра образуют с хлорид-ионами белый творожистый осадок хлорида серебра AgCl. На свету он чернеет. Хлорид серебра растворим в аммиаке, карбонате аммония, тиосульфате натрия. К 4-5 каплям раствора, содержащего хлорид-ионы, добавляют 5-6 капель раствора нитрата серебра.</p> <p>1.2 Перманганат калия в кислой среде окисляет хлорид-ионы до молекулярного хлора. К 4-5 каплям раствора, содержащего хлорид-ионы, добавляют 5-6 капель концентрированной H₂SO₄, 5 капель концентрированного раствора KMnO₄ и нагревают (под тягой!). Наблюдается частичное или полное обесцвечивание KMnO₄ и выделяется хлор.</p>
2. Br ⁻	<p>2.1 Реакция с ионами серебра</p> $\text{Br}^- + \text{Ag}^+ = \text{AgBr}\downarrow$ $2\text{AgBr}\downarrow + \text{Zn}\downarrow = \text{Zn}^{2+} + 2\text{Br}^- + 2\text{Ag}\downarrow$	<p>2.1 Ионы серебра образуют с бромид-ионами желтоватый творожистый осадок бромида серебра AgBr. Бромид серебра растворим в тиосульфате натрия с образованием комплексного соединения, но не растворяется в карбонате аммония, а в аммиаке растворяется заметно меньше, чем AgCl. К 4-5 каплям раствора соли, содержащей бромид-ионы, добавляют 5-6 капель раствора нитрата серебра. AgBr легко разлагается при действии цинковой пыли в присутствии воды или 2н раствора H₂SO₄.</p>

	<p>2.2. Окисление хлорной водой</p> $2\text{Br}^- + \text{Cl}_2 = 2\text{Cl}^- + \text{Br}_2$	<p>Образующееся серебро выпадает в виде черного осадка, а ионы Br^- переходят в раствор, где и могут быть обнаружены.</p> <p>2.2 Хлор окисляет бромид-ионы до брома. К 4-5 каплям раствора соли, содержащей бромид-ионы, добавляют 1-2 капли разбавленной серной кислоты, 0,5 мл органического растворителя (хлороформа, эфира, четыреххлористого углерода) и 2-3 капли хлорной воды. Слой органического растворителя окрашивается в желто-бурый цвет.</p>
<p>3.Г</p>	<p>3.1 Реакция с ионами серебра</p> $\text{I}^- + \text{Ag}^+ = \text{AgI}\downarrow$ <p>3.2 Окисление хлорной водой</p> $2\text{I}^- + \text{Cl}_2 = 2\text{Cl}^- + \text{I}_2$	<p>3.1 Ионы серебра образуют с иодид-ионами желтоватый творожистый осадок AgI. Иодид серебра растворим в тиосульфате натрия с образованием комплексного соединения и нерастворим в аммиаке, карбонате аммония. К 4-5 каплям раствора соли, содержащей иодид-ионы, добавляют 5-6 капель раствора нитрата серебра. Иодид серебра, также, как и бромид, легко разлагается при действии цинковой пыли в присутствии воды или 2н раствора H_2SO_4.</p> <p>3.2 Хлор окисляет иодид-ионы до иода. К 4-5 каплям раствора соли, содержащей иодид-ионы, добавляют 1-2 капли разбавленной серной кислоты, 0,5 мл органического растворителя (хлороформа, CCl_4) и 2-3 капли хлорной воды. Слой органического растворителя окрашивается в красно-фиолетовый цвет. Эта реакция может быть использована для одновременного обнаружения ионов Br^- и I^-.</p>

	<p>3.3 Реакция с ионами меди (II)</p> $4\Gamma + 2\text{Cu}^{2+} = 2\text{CuI}\downarrow + \text{I}_2$ <p>3.4 Реакция с ионами ртути(II)</p> $2\Gamma + \text{Hg}^{2+} = \text{HgI}_2\downarrow$ <p>3.5 Реакция с ионами свинца</p> $2\Gamma + \text{Pb}^{2+} = \text{PbI}_2\downarrow$ <p>3.6 Реакция с ионами железа (III)</p> $2\text{Fe}^{3+} + 2\Gamma \rightarrow 2\text{Fe}^{2+} + \text{I}_2$	<p>3.3 Ионы меди(II) окисляют иодид-ионы до иода. При этом образуется осадок белого цвета, который может окрашиваться в бурый цвет за счет выделяющегося иода. К 4-5 каплям раствора соли, содержащей иодид-ионы, добавляют 5-6 капель раствора соли меди(II)</p> <p>3.4 Ионы ртути(II) образуют с иодид-ионами осадок красного цвета. Осадок растворим в избытке иодида с образованием комплексного соединения. К 4-5 каплям раствора соли, содержащей иодид-ионы, добавляют 2-3 капли раствора соли ртути(II).</p> <p>3.5 Ионы свинца образуют с иодид-ионами осадок золотисто-желтого цвета. К 4-5 каплям раствора соли, содержащей иодид-ионы, добавляют 2-3 капли раствора соли свинца.</p> <p>3.6 Ионы железа(III) окисляют иодид-ионы до йода. К 2-3 каплям раствора иодида добавляют 1 каплю HCl и 2-3 капли соли железа(III); раствор приобретает бурую окраску.</p>
<p>4.S²⁻</p>	<p>4.1 Реакция с ионами серебра</p> $\text{S}^{2-} + 2\text{Ag}^+ = \text{Ag}_2\text{S}\downarrow$	<p>4.1 Ионы серебра образуют с сульфид-ионами черный осадок сульфида серебра Ag₂S. К 4-5 каплям раствора соли, содержащей сульфид-ионы, добавляют 5-6 капель раствора нитрата серебра.</p>

<p>4.2 Реакция с соляной кислотой</p> $S^{2-} + 2H^+ = H_2S\uparrow + 2Cl^-$ <p>4.3 Окисление перманганатом калия</p> $5S^{2-} + 2MnO_4^- + 16H^+ = 5S\downarrow + 2Mn^{2+} + 8H_2O$ <p>4.4 Реакция с ионами свинца</p> $S^{2-} + Pb^{2+} = PbS\downarrow$ <p>4.5 Реакция с сульфит-ионами</p> <p>4.6 Реакция с ионами кадмия</p>	<p>4.2 При действии соляной кислоты на сульфиды выделяется сероводород. К 4-5 каплям раствора соли, содержащей сульфид-ионы, добавляют 5-6 капель раствора соляной кислоты. Реакцию следует проводить под тягой. Доказать выделение сероводорода можно также, подержав над пробиркой фильтровальную бумагу, смоченную раствором ацетата свинца (см.п.4.4).</p> <p>4.3 Перманганат калия в кислой среде окисляет сульфид-ионы до серы. К 4-5 каплям раствора соли, содержащей сульфид-ионы, добавляют 5-6 капель концентрированной серной кислоты, 5 капель концентрированного раствора $KMnO_4$ и нагревают (под тягой!). Наблюдается частичное или полное обесцвечивание раствора $KMnO_4$ и появляется муть от выделившейся серы.</p> <p>4.4 Ионы свинца образуют с сульфид-ионами осадок черного цвета. На фильтровальную бумагу, смоченную раствором ацетата свинца, наносят каплю раствора соли, содержащей сульфид-ионы. Бумага чернеет.</p> <p>4.5 См. соотв. реакцию на сульфит-ионы (2.4).</p> <p>4.6 См. соотв. реакцию на ионы кадмия.</p>
----------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------	----------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------

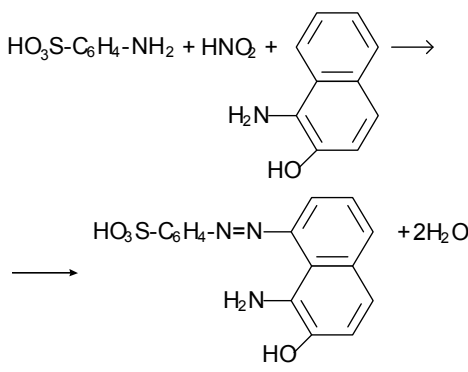
Окончание табл.

<p>5. SCN⁻</p>	<p>5.1 Реакция с ионами серебра</p> $\text{SCN}^- + \text{Ag}^+ = \text{AgSCN} \downarrow$ <p>5.2 Реакция с ионами железа(III)</p> $\text{Fe}^{3+} + \text{SCN}^- = [\text{FeSCN}]^{2+}$ <p style="text-align: center;">и т.д. до</p> $\text{Fe}^{3+} + 6\text{SCN}^- = [\text{Fe}(\text{SCN})_6]^{3-}$ <p>5.3 Реакция с ионами кобальта</p> $\text{Co}^{2+} + 4\text{SCN}^- = [\text{Co}(\text{SCN})_4]^{2-}$	<p>5.1 Ионы серебра образуют с роданид-ионами белый творожистый осадок AgSCN. Роданид серебра растворим в аммиаке, карбонате аммония, тиосульфате натрия. К 4-5 каплям раствора соли, содержащей роданид-ионы, добавляют 5-6 капель раствора нитрата серебра.</p> <p>5.2 Тиоцианат-ионы образуют с ионами железа(III) растворимый комплекс красного цвета. К 4-5 каплям раствора, содержащего тиоцианат-ионы, прибавляют 4-5 капель раствора соли железа(III) и наблюдают появление красного окрашивания.</p> <p>5.3 Тиоцианат-ионы образуют с ионами кобальта комплексное соединение синего цвета. К 4-5 каплям раствора, содержащего тиоцианат-ионы, прибавляют 4-5 капель раствора реагента и наблюдают появление синего окрашивания (см. соотв. реакцию на ионы Co²⁺).</p>
---------------------------------------------	-------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------	----------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------

Качественные реакции анионов III аналитической группы

Ион	Уравнение реакции	Условия выполнения, признаки присутствия аниона, свойства осадка
<p>6. NO₃⁻</p>	<p>6.1 Реакция с сульфатом железа(II)</p> $\text{NO}_3^- + 3\text{Fe}^{2+} + 4\text{H}^+ = 2\text{Fe}^{3+} + \text{NO} \uparrow + 2\text{H}_2\text{O}$ $\text{FeSO}_4 + \text{NO} = [\text{Fe}(\text{NO})]\text{SO}_4$	<p>6.1 Сульфат железа(II) в присутствии H₂SO₄ образует с нитрат-ионами комплексное соединение бурого цвета. К 2 каплям раствора соли, содержащей нитрат-ионы, добавляют кристаллик сульфата железа(II), по стенке пробирки приливают 1 каплю конц. H₂SO₄.</p>

	<p>6.2 Реакция восстановления</p> $4\text{Zn} + \text{NO}_3^- + 7\text{OH}^- = 4\text{ZnO}_2^{2-} + \text{NH}_3\uparrow + 2\text{H}_2\text{O}$ <p>6.3 Реакция с медью и серной кислотой</p> $2\text{NO}_3^- + 8\text{H}^+ + 3\text{Cu} = 3\text{Cu}^{2+} + 4\text{H}_2\text{O} + 2\text{NO}\uparrow$ $2\text{NO}\uparrow + \text{O}_2 = 2\text{NO}_2\uparrow$ <p>6.4 Реакция с дифениламином (C₆H₅)₂NH</p>	<p>В месте соприкосновения двух жидкостей появляется бурое кольцо.</p> <p>6.2 В щелочной среде цинк или алюминий восстанавливают нитрат-ионы до аммиака. К 4-5 каплям раствора, содержащего нитрат-ионы, прибавляют 4-5 капель 2н. раствора NaOH и вносят 20-30 мг цинковой пыли. Смесь подогревают и проводят реакцию обнаружения аммиака (см. выше).</p> <p>6.3 К 2-3 каплям раствора нитрата прибавляют несколько капель концентрированной серной кислоты и кусочек металлической меди. Содержимое пробирки нагревают. Выделяется бурый газ (NO₂).</p> <p>6.4 При взаимодействии нитрат-ионов с концентрированной серной кислотой образуется азотная кислота, которая окисляет дифениламин; при этом появляется темно-синяя окраска. На часовое стекло помещают 2-3 капли дифениламина и 3-4 капли концентрированной серной кислоты, добавляют несколько капель раствора, содержащего нитрат-ионы</p>
	<p><i>Все приведенные реакции для нитрат-ионов дают и нитрит-ионы, а значит, присутствие NO₂⁻ мешает обнаружению NO₃⁻. Перед проведением реакций на нитрат-ионы сначала проверяют раствор на нитрит-ионы, и, в случае их присутствия, NO₂⁻ удаляют, а затем обнаруживают нитрат-ионы.</i></p>	
<p>7. NO₂⁻</p>	<p>7.1 Реакция с минеральными кислотами</p> $2\text{NO}_2^- + 2\text{H}^+ = \text{NO}\uparrow + \text{NO}_2\uparrow + \text{H}_2\text{O}$	<p>7.1 Кислоты разлагают нитриты с образованием бурого газа NO₂. К 2 каплям раствора соли, содержащей нитрит-ионы, добавляют 2-3 капли серной кислоты.</p>

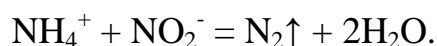
	<p>7.2 Восстановление иодид-ионами</p> $2\text{NO}_2^- + 4\text{H}^+ + 2\text{I}^- = 2\text{NO}\uparrow + \text{I}_2 + 2\text{H}_2\text{O}$ <p>7.3 Окисление перманганатом калия</p> $5\text{NO}_2^- + 2\text{MnO}_4^- + 6\text{H}^+ = 5\text{NO}_3^- + 2\text{Mn}^{2+} + 3\text{H}_2\text{O}$ <p>7.4 Реакция с реактивом Грисса (смесь сульфаниловой кислоты и 1-амино-2-нафтола)</p> 	<p>7.2 В кислой среде нитриты окисляют иодид-ионы до иода. К 4-5 каплям раствора, содержащего нитрит-ионы, прибавляют 4-5 капель серной кислоты и 4-5 капель иодида калия. Если реакцию проводить в присутствии крахмала, появляется синее окрашивание.</p> <p>7.3 KMnO_4 в кислой среде окисляет нитриты до нитратов. К 5 каплям раствора KMnO_4 добавляют 2-3 капли разбавленной серной кислоты, нагревают. Затем добавляют 4-5 капель раствора, содержащего нитрит-ионы. Наблюдается обесцвечивание раствора.</p> <p>7.4 На стеклянную пластинку наносят 2 капли анализируемого раствора, прибавляют каплю реактива Грисса. В результате реакции образуется азокраситель ярко-красного цвета.</p>
<p><i>Реакции 7.1-7.4 характерны для нитрит-ионов, но не для нитрат-ионов и позволяют определить NO_2^- в присутствии NO_3^-.</i></p>		
<p>8. CH_3COO^-</p>	<p>8.1 Реакция с этиловым спиртом</p> $\text{CH}_3\text{COO}^- + \text{H}^+ = \text{CH}_3\text{COOH}$	<p>8.1 Соли уксусной кислоты при действии этилового спирта в присутствии серной кислоты образуют этилацетат, обладающий характерным приятным запахом</p>

Окончание табл.

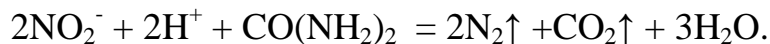
	<p>$\text{CH}_3\text{COOH} + \text{C}_2\text{H}_5\text{OH} =$ $= \text{CH}_3\text{COOC}_2\text{H}_5 + \text{H}_2\text{O}$</p> <p>8.2 Реакция с солями железа (III)</p> <p>$\text{Fe}^{3+} + \text{CH}_3\text{COO}^- + 2\text{H}_2\text{O} =$ $\text{Fe}(\text{OH})_2\text{CH}_3\text{COO} + 2\text{H}^+$</p> <p>8.3 Реакция с кислотами</p> <p>$\text{CH}_3\text{COO}^- + \text{H}^+ = \text{CH}_3\text{COOH}$</p>	<p>К 2 каплям раствора ацетата добавляют по 2-3 капли концентрированной серной кислоты и этилового спирта, смесь нагревают.</p> <p>8.2 Ацетаты образуют с ионами железа(III) растворимое комплексное соединение красного цвета. К 4-5 каплям раствора ацетата прибавляют 4-5 капель раствора соли железа(III). При разбавлении водой и нагревании выпадает бурый осадок основной соли.</p> <p>8.3 К раствору ацетата добавляют 2 капли раствора разбавленной H_2SO_4. Нагревают до появления характерного запаха уксусной кислоты.</p>
--	-----------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------	---------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------

Удаление NO_2^- -ионов

Удаление NO_2^- -ионов достигается осторожным нагреванием раствора с твердым NH_4Cl или $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$:



Подобно солям аммония действует мочевины $\text{CO}(\text{NH}_2)_2$ в кислой среде:



Обнаружить NO_3^- в присутствии NO_2^- можно только после удаления нитрит-ионов описанными выше методами.

Вопросы для контроля

1. Классификация анионов и групповые реагенты.
2. Как анионы первой группы относятся к групповому реагенту на анионы второй группы и наоборот?
3. Почему при осаждении II группы анионов групповым реагентом подкислять азотной кислотой следует раствор реагента, а не исследуемый раствор?
4. Важнейшие качественные реакции анионов.
5. Как с помощью одной аналитической реакции можно обнаружить иодид- и бромид-ионы? Поясните происходящие при этом изменения и напишите уравнения реакций.
6. Предложите способ обнаружения ионов Cl^- , Br^- , I^- , SCN^- при совместном присутствии.
7. Предложите способ определения ионов S^{2-} , SO_4^{2-} , SO_3^{2-} и $\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$ при совместном присутствии.
8. Предложите способ определения ионов CO_3^{2-} , SO_3^{2-} и $\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$ при совместном присутствии.
9. На раствор, содержащий смесь анионов, подействовали раствором BaCl_2 и попытались растворить выпавший осадок в серной кислоте. Осадок не растворился, и был сделан вывод о присутствии в исследуемом растворе сульфат-ионов. Присутствие каких ионов в исследуемом растворе (помимо SO_4^{2-}) может привести к такому результату?
10. При добавлении к раствору, содержащему смесь анионов, раствора FeCl_3 наблюдалось появление красновато-бурой окраски. Присутствие каких анионов в растворе можно предположить?

ЛАБОРАТОРНАЯ РАБОТА № 8

Систематический анализ смеси анионов I –III аналитических групп

Анализируемый раствор может содержать ионы:

SO_4^{2-} , SO_3^{2-} , $\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$, CO_3^{2-} , $\text{C}_2\text{O}_4^{2-}$, PO_4^{3-} , CrO_4^{2-} , $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$, S^{2-} , Cl^- , Br^- , I^- , SCN^- , NO_3^- , NO_2^- , CH_3COO^- .

Предварительные испытания

1. Определение pH раствора

Если $\text{pH} \leq 2$, в растворе не могут присутствовать анионы неустойчивых кислот, разлагающихся в кислой среде: SO_3^{2-} , CO_3^{2-} , S^{2-} , NO_2^- .

При $\text{pH} \leq 5$ в растворе не могут присутствовать одновременно анионы-окислители и анионы-восстановители, например, I^- и NO_2^- .

2. Проба на выделение газов

К 5-6 каплям раствора прибавляют 2 капли разбавленной H_2SO_4 и нагревают. Если выделяется:

CO_2 (бесцветный газ без запаха) – раствор содержал ионы CO_3^{2-} ;

H_2S (бесцветный газ с резким характерным запахом) – раствор содержал ионы S^{2-} ;

NO_2 (бурый газ с резким запахом) – раствор содержал ионы NO_3^- ;

SO_2 (бесцветный газ с запахом горячей серы) – раствор содержал ионы SO_3^{2-} .

3. Проба на анионы-окислители (NO_2^- , NO_3^- , CrO_4^{2-})

К 5-6 каплям анализируемого раствора прибавляют 2 капли разбавленной H_2SO_4 , 1-2 капли свежеприготовленного раствора крахмала и 2-3 капли раствора KI . Появление синей окраски свидетельствует о наличии анионов-окислителей.

4. Проба на анионы-восстановители

а) К 5-6 каплям анализируемого раствора прибавляют 1-2 капли разбавленной H_2SO_4 , 2-3 капли разбавленного раствора KMnO_4 и при необходимости (если раствор не обесцветился) осторожно нагревают смесь. Исчезновение розовой окраски свидетельствует о наличии любого из следующих ионов: SO_3^{2-} , $\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$, S^{2-} , Cl^- , Br^- , I^- , SCN^- .

б) К 3-4 каплям анализируемого раствора прибавляют 1 каплю разбавленной H_2SO_4 и 2-3 капли раствора иода. Обесцвечивание раствора свидетельствует о присутствии анионов $\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$, SO_3^{2-} или S^{2-} .

5. Дробное открытие некоторых анионов

В отдельных порциях анализируемого раствора открывают те анионы, обнаружению которых не мешают другие анионы, присутствующие в растворе. Обычно на этой стадии возможно открытие анионов S^{2-} , SO_4^{2-} , SO_3^{2-} , $\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$, CO_3^{2-} , PO_4^{3-} , SCN^- , NO_2^- , NO_3^- , CH_3COO^- .

Обнаружение S^{2-} :

К нескольким каплям анализируемого раствора добавляют разбавленную HCl , над раствором помещают фильтровальную бумагу, обработанную $\text{Pb}(\text{CH}_3\text{COO})_2$. Если она чернеет, в растворе присутствует S^{2-} .

Обнаружение SO_4^{2-} :

К нескольким каплям анализируемого раствора прибавляют несколько капель раствора $\text{Ba}(\text{NO}_3)_2$. Образующийся белый осадок, не растворяющийся при добавлении разбавленной HCl , свидетельствует о наличии SO_4^{2-} .

Обнаружение SO_3^{2-} , S^{2-} и $\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$:

Если проба на присутствие восстановителей раствором I_2 дала положительный результат, S^{2-} , $\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$ и SO_3^{2-} обнаруживают в отдельной порции раствора.

Для обнаружения S^{2-} , $\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$ и SO_3^{2-} при совместном присутствии необходимо использовать систематический ход анализа, так как эти ионы мешают определению друг друга:

а) обнаружение и отделение S^{2-} . К капле щелочного исследуемого раствора прибавляют каплю нитропрусида натрия. Появление красно-фиолетовой окраски указывает на присутствие S^{2-} . Если сульфид-ион обнаружен, к 5 каплям раствора прибавляют немного твердого CdCO_3 и взбалтывают. Отделив осадок, проверяют полноту осаждения каплей нитропрусида. Если нужно, добавляют еще CdCO_3 и снова взбалтывают содержимое пробирки. Добившись полноты осаждения, отбрасывают осадок и исследуют центрифугат, содержащий SO_3^{2-} , $\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$ и другие анионы.

б) к 2 каплям центрифугата (или первоначального раствора, если сульфид-ион отсутствует) прибавляют 3-4 капли 2н. HCl и нагревают. Образование белой или желтоватой мути (сера) указывает на присутствие тиосульфат-иона.

в) к оставшемуся центрифугату прибавляют до полного осаждения раствор соли стронция. Выпавший осадок тщательно промывают, взмучивают с 3-4 каплями воды. К полученной мутной жидкости прибавляют 2-3 капли 2н. соляной кислоты и по каплям раствор I_2 . Если раствор обесцвечивается, присутствуют ионы SO_3^{2-} .

Обнаружение CO_3^{2-} :

Упаривают каплю анализируемого раствора на предметном стекле, накрывают другим стеклом. На границу раздела стекол наносят каплю разбавленной соляной кислоты. В присутствии CO_3^{2-} появляются пузырьки газа. Реакции мешает NO_2^- ион.

Обнаружение PO_4^{3-} :

К 1-2 каплям анализируемого раствора прибавляют несколько капель 6 н HNO_3 и нагревают до кипения (для удаления восстановителей), после чего добавляют молибденовую жидкость ($(NH_4)_2MoO_4 + HNO_3$). Появление желтого кристаллического осадка свидетельствует о наличии PO_4^{3-} ;

Обнаружение SCN^- :

К порции анализируемого раствора добавляют $AgNO_3$. Искомый анион обнаруживают в осадке с помощью раствора соли $Fe(III)$. Появляется темно-красная окраска. Если окраска розовая (что говорит о малой концентрации SCN^-), прибавляют 8-10 капель амилового спирта или диэтилового эфира и встряхивают. Слой органического растворителя окрашивается в красный цвет;

Обнаружение I^- :

Добавляют H_2SO_4 и хлорную воду, над раствором помещают бумагу, обработанную крахмалом. Если она синее, в растворе есть I^- ;

Обнаружение NO_2^- :

На стеклянную пластинку наносят 2 капли анализируемого раствора, прибавляют каплю реактива Грисса. В присутствии нитрит-ионов смесь окрашивается в ярко-красный цвет;

Обнаружение NO_3^- :

Несколько капель анализируемого раствора нагревают с твердой солью аммония (например, NH_4Cl) для удаления NO_2^- , добавляют $Ba(NO_3)_2$ для удаления CrO_4^{2-} , осадок отбрасывают. Появление синего окрашивания после добавления дифениламина в присутствии серной кислоты свидетельствует о наличии NO_3^- ;

Обнаружение CH_3COO^- :

а) несколько капель анализируемого раствора помещают в фарфоровую чашку и выпаривают досуха. Далее растирают с твердым

KHSO₄ или NaHSO₄. В присутствии ацетат-ионов появляется запах уксуса;

б) добавляют AgNO₃. Осадок отбрасывают, а в раствор вносят соль Fe³⁺. Появление бурого осадка свидетельствует о наличии CH₃COO⁻;

Обнаружение C₂O₄²⁻:

В пробирку вносят 5-7 капель анализируемого раствора, прибавляют по каплям разбавленную CH₃COOH до pH ≈ 4-5 (по универсальной индикаторной бумаге), избыток раствора CaCl₂ или Ca(NO₃)₂ и нагревают смесь на водяной бане. Выпавший осадок отделяют центрифугированием, промывают 2-3 раза горячей дистиллированной водой, отделяют промывные воды, к осадку прибавляют 6-8 капель разбавленной H₂SO₄ и несколько минут нагревают смесь на водяной бане. К горячему раствору прибавляют по каплям и при встряхивании раствор KMnO₄. Обесцвечивание раствора свидетельствует о присутствии оксалат-иона.

Ход работы

<p>1. Осаждение анионов 1 группы. К 15-20 каплям анализируемого раствора, нагретого до 60-70⁰С на водяной бане, добавляют Ca(NO₃)₂ до прекращения выделения осадка.</p>		
<p>Осадок 1 (CaSO₃, CaCO₃, Ca₃(PO₄)₂, CaC₂O₄)</p>	<p>Раствор 1 (анионы II, III группы, SO₄²⁻, CrO₄²⁻)</p>	
<p>2. Обнаружение SO₃²⁻ К части <i>осадка 1</i> добавляют несколько капель разбавленной HCl и по каплям раствор I₂. В присутствии SO₃²⁻ раствор иода обесцвечивается.</p>	<p>6. Отделение SO₄²⁻, CrO₄²⁻ действием Ba(NO₃)₂.</p>	
	<p>Осадок 2 (BaSO₄, BaCrO₄)</p>	<p>Раствор 2 (анионы II, III группы)</p>
	<p>7. Обнаружение SO₄²⁻ Растворяют <i>осадок 2</i> в HCl (<i>раствор 3</i>). Если осадок не растворяется, значит, в исходном растворе присутствовали ионы SO₄²⁻</p>	<p>9. Обнаружение и отделение S²⁻ действием NiSO₄. Осадок 4 (NiS)</p>

<p>3. Обнаружение CO_3^{2-}</p> <p>Растворяют часть <i>осадка 1</i> в HCl, добавляют несколько капель 3%-ного раствора H_2O_2, после чего 1 каплю полученного раствора упаривают на предметном стекле и действуют по методике, описанной выше.</p>	<p>Раствор 3 ($\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$)</p> <p>8. Обнаружение $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$.</p> <p>Раствор упаривают, добавляют ацетатный буфер и раствор соли бария. Выпадает желтый осадок.</p>	<p>Раствор 4 (Cl^-, Br^-, I^-, SCN^-, NO_3^-, NO_2^-, CH_3COO^-)</p> <p>10. Отделение анионов II группы. К 10 каплям <i>раствора 4</i> прибавляют по каплям раствор AgNO_3, подкисленный HNO_3 до прекращения выпадения осадка (<i>осадок 5 и раствор 5</i>).</p>
<p>4. Обнаружение PO_4^{3-}</p> <p>Растворяют часть <i>осадка 1</i> в HCl и обнаруживают PO_4^{3-} действием молибденовой жидкости (методику см. выше).</p>	<p>11. Отделение Cl^- действием $(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$ на <i>осадок 5</i>.</p> <p>Образуется <i>раствор 6</i> ($\text{Ag}(\text{NH}_3)_2\text{Cl}$) и <i>осадок 6</i>.</p>	<p><i>Осадок 6</i> (AgBr, AgI, AgSCN)</p> <p>13. Обнаружение SCN^-.</p> <p>Часть <i>осадка 6</i> помещают на предметное стекло, добавляют каплю H_2SO_4 (1:4) и каплю раствора FeCl_3. В присутствии SCN^- появляется розовая окраска.</p>
<p>5. Обнаружение $\text{C}_2\text{O}_4^{2-}$</p> <p>Часть осадка 1 растворяют в HCl и обнаруживают оксалат-ион по методике, приведенной выше.</p>	<p>12. Определение Cl^-</p> <p>К 3-4 каплям <i>раствора 6</i> добавляют разбавленную HNO_3 до кислой реакции. В присутствии хлорид-ионов появляется муть. Вместо HNO_3 можно добавить 3-4 капли KBr – образуется белый осадок.</p>	<p>Раствор 5 (NO_3^-, NO_2^-, CH_3COO^-)</p> <p>14. Обнаружение NO_2^-</p> <p>К 2-3 каплям раствора добавляют разбавленную H_2SO_4 до кислой среды и 1-2 капли разбавленного раствора KMnO_4. В присутствии NO_2^- розовая окраска исчезает или ослабевает.</p>

<p>15. Обнаружение CH_3COO^-. Проводят по методике дробного анализа (см. выше).</p>
<p>16. Обнаружение Br^- и I^- К части <i>осадка 6</i> прибавляют 2-3 капли разбавленной H_2SO_4, 8-10 капель хлорной воды, 4-5 капель хлороформа (или CCl_4) и энергично встряхивают смесь. Если органический слой окрасился в фиолетовый цвет, это свидетельствует о присутствии иодид-ионов в исходном растворе. Продолжают прибавлять по каплям хлорную воду при встряхивании смеси. Фиолетовая окраска органического слоя исчезает. Если после этого органический слой окрашивается в желто-бурый, а затем в светло-желтый цвет, это указывает на присутствие ионов Br^- в исходном растворе.</p>
<p>17. Удаление NO_2^- и определение NO_3^-. Из части <i>раствора 5</i> удаляют нитрит-ионы описанным выше методом и определяют NO_3^-.</p>

Задание для самостоятельной работы

Используя литературу, разработать ход анализа неизвестного неорганического вещества. Обратит внимание на три основных этапа:

- 1) предварительные испытания;
- 2) переводение анализируемого вещества в раствор;
- 3) обнаружение катионов и анионов.

ЛАБОРАТОРНАЯ РАБОТА № 9

Анализ неизвестного неорганического вещества (смеси веществ)

Выполнив приведенное выше задание для самостоятельной работы и сдав преподавателю отчет о его выполнении, получить у лаборанта образец неизвестного неорганического вещества (или смеси веществ) и провести его анализ, в результате которого должны быть установлены катионы и анионы, присутствующие в образце.

РАЗДЕЛЕНИЕ И ОБНАРУЖЕНИЕ КАТИОНОВ МЕТОДОМ БУМАЖНОЙ ХРОМАТОГРАФИИ

Метод бумажной хроматографии является разновидностью распределительной хроматографии и основан на различном средстве разделяемых веществ к подвижной и неподвижной фазе. Неподвижной фазой в данном случае является вода, удерживаемая хроматографической бумагой, разделяемые вещества – катионы металлов. Бумага является носителем неподвижной фазы. В качестве подвижной фазы используется смесь соляной кислоты с ацетоном (8% конц. HCl, 5% воды, 87% ацетона). Во время проведения хроматографического процесса подвижная фаза движется вдоль бумаги, и происходит распределение катионов, нанесенных на бумагу, между подвижной фазой и водой, содержащейся в хроматографической бумаге. В результате этого процесса катионы, характеризующиеся большим сродством к подвижной фазе, быстрее движутся вдоль бумаги, нежели катионы, характеризующиеся большим сродством к воде и, соответственно, дольше удерживаемые ею.

Для оценки хроматографического поведения веществ в определенных условиях используют величину *подвижности* R_f , которая равна отношению расстояния l , пройденного веществом, к расстоянию, пройденному растворителем, L :

$$R_f = \frac{l}{L} \quad (1)$$

Для используемой системы фаз подвижности катионов (R_f) имеют следующие значения:

Катион	Cr ³⁺	Ni ²⁺	Al ³⁺	Mn ²⁺	Co ²⁺	Pb ²⁺	Cu ²⁺	Zn ²⁺	Cd ²⁺	Bi ³⁺	Fe ³⁺
R_f	0,02	0,13	0,15	0,25	0,54	0,70	0,77	0,94	1,00	1,00	1,00

Значения подвижностей могут меняться в зависимости от свойств бумаги и температуры проведения процесса. В связи с этим следует определить величины R_f экспериментально. Для этого на полоске бумаги простым карандашом отмечается стартовая линия (1-1,5 см от нижнего края), на нее наносится капля раствора соли исследуемого металла, после чего пятно высушивается. Раствор наносится 2-3 раза в одно и то же место, каждый раз после нанесения очередной капли высушивается, причем, нанося раствор капилляром на бумагу, следует

не капать раствор, а лишь слегка прикоснуться кончиком капилляра к бумаге. Это позволит получить пятно небольшого диаметра (2-3 мм), а, значит, более четкую хроматограмму. Высушенная бумага помещается в хроматографическую камеру (стеклянную емкость с крышкой), содержащую подвижную фазу. Бумага закрепляется в верхней части емкости таким образом, чтобы нижний ее край погружался в растворитель не более чем на 0,5 см и не касался стенок камеры. Время хроматографирования обычно составляет 1,5-2 часа. Процесс прекращается после того, как растворитель пройдет от линии старта не менее 10 см. После этого отмечают положение фронта растворителя и высушивают бумагу.

Измеряют расстояние от стартовой линии до центра пятна каждого катиона, а также расстояние от стартовой линии до фронта растворителя. Вычисляют подвижность по формуле (1).

Поскольку большинство катионов образуют невидимые зоны, хроматограмму необходимо проявлять действием реагентов-проявителей. Капилляром, в котором содержится требуемый реагент, прикасаются к участку хроматограммы на высоте размещения зоны данного катиона (на основании ориентировочных значений подвижности). Аналитическим сигналом для обнаружения катиона служит характерная окраска пятна. При необходимости (в зависимости от степени сложности смеси) полоску можно разрезать вдоль на несколько частей или использовать несколько полосок для получения хроматограмм в идентичных условиях.

При проведении анализа следует учесть, что разделение катионов возможно только в случае, если различие в их подвижностях больше, чем 0,1.

Катион	Реагент	Цвет зоны
Al^{3+}	Ализарин, пары аммиака	Розовый
Ni^{2+}	Диметилглиоксим	Ярко-розовый
Mn^{2+}	Бензидин, 2М раствор NaOH*	Синий
Co^{2+}	Роданид калия (или аммония), ацетон**	Синий
Cu^{2+}	Гексацианоферрат (II) калия	Буро-красный
Pb^{2+}	Иодид калия	Желтый
Zn^{2+}	Дитизон	Розовый
Cd^{2+}	Сульфид натрия	Желтый
Fe^{3+}	Гексацианоферрат (II) калия	Синий
Bi^{3+}	Смесь 8-оксихинолина и иодида калия	Оранжевый
Cr^{3+}	2М раствор NaOH, H_2O_2 , бензидин***	Синий

Примечания

*Обнаружение ионов марганца. Участок хроматограммы, соответствующий зоне Mn^{2+} , обрабатывают 2М раствором NaOH. Образующийся $Mn(OH)_2$ быстро окисляют H_2O_2 до $MnO(OH)_2$. Затем добавляют каплю раствора бензидина, который образует синее пятно.

**Обнаружение ионов кобальта. Окрашенный комплекс тетраданида кобальта неустойчив. Поэтому необходимо применять избыток реагента. Для проявления зоны, содержащей кобальт, ее обрабатывают каплей насыщенного раствора роданида калия (или аммония) и каплей ацетона. Зона при этом окрашивается в синий цвет.

***Обнаружение ионов хрома проводят аналогично определению ионов марганца.

Определив величины R_f , сравнивают их значения с табличными, при необходимости пересчитывают значения подвижностей для остальных катионов.

ЛАБОРАТОРНАЯ РАБОТА № 10

Анализ смеси катионов методом бумажной хроматографии

Ход работы

- 1) Получают у лаборанта раствор, содержащий смесь неизвестных катионов.
- 2) Раствор наносят на полоску хроматографической бумаги, как описано выше.
- 3) Высушенную бумагу помещают в хроматографическую камеру на 1,5-2 часа.
- 4) По окончании процесса отмечают фронт растворителя и измеряют расстояние, пройденное им, после чего высушивают бумагу и разрезают вдоль на полоски.
- 5) Для всех катионов по величинам подвижности рассчитывают расстояние, на котором следует проводить идентификацию катионов с помощью реагентов, и проводят обнаружение.

Часть 2. КОЛИЧЕСТВЕННЫЙ ХИМИЧЕСКИЙ АНАЛИЗ

Количественный анализ – раздел аналитической химии, задачей которого является определение количества (содержания) элементов, ионов, функциональных групп, соединений или фаз в анализируемом объекте. Наряду с качественным анализом количественный анализ является одним из основных разделов аналитической химии.

В зависимости от объектов исследования различают неорганический и органический анализ, разделяемый, в свою очередь, на элементный, функциональный и молекулярный анализ.

Помимо специфичности и чувствительности, важной характеристикой методов количественного анализа является точность, то есть значение относительной ошибки определения; точность и чувствительность в количественном анализе выражают в процентах.

К классическим химическим методам количественного анализа относится гравиметрический анализ, основанный на точном измерении массы определяемого вещества, а также объёмный анализ. Последний включает титриметрический анализ — метод измерения объёма раствора реагента, израсходованного на реакцию с анализируемым веществом, и газовый объёмный анализ — метод измерения объёма анализируемых газообразных продуктов. В рамках курса аналитической химии подробно изучаются гравиметрический и титриметрический методы анализа.

2.1 ГРАВИМЕТРИЧЕСКИЙ МЕТОД АНАЛИЗА

Гравиметрия (от лат. *gravis*-тяжелый и греч. *metreo*-измеряю) – совокупность методов количественного анализа, основанных на измерении массы определяемого компонента, выделенного из анализируемой пробы либо в свободном состоянии, либо в виде соединения известного состава. Аналитическим сигналом в гравиметрии является масса.

Гравиметрию можно применять для определения практически любых компонентов анализируемого объекта, если их содержание в образце превышает 0,1%. Гравиметрия является безэталонным методом. Основным преимуществом гравиметрии является высокая надежность результатов. Погрешность определения не превышает 0,1-0,2%. Недостатки связаны с большой трудоемкостью и длительностью аналитических операций, трудностями при определении очень малых

количеств веществ, а также невысокой селективностью. Поэтому в массовых лабораторных анализах его по возможности заменяют другими методами.

В гравиметрическом анализе обычно выделяют две группы методов: осаждение и отгонка.

Наибольшее практическое значение имеют методы осаждения. Из части исследуемого вещества известной массы (навески) определяемый компонент выделяют тем или иным способом в виде какого-либо соединения. Непосредственное выделение возможно только в немногих случаях, например, удаление гигроскопической или кристаллизационной воды нагреванием. Обычно же навеску твердого вещества переводят в раствор, из которого с помощью подходящего реагента выделяют определяемый компонент в виде практически нерастворимого вещества (*осаждаемая форма*). Осадок отделяют фильтрованием, декантацией или другими способами, отмывают от следов сорбированных компонентов, часто переосаждают. Затем его высушивают или прокаливают до образования устойчивого соединения строго определенного состава (*весовая, гравиметрическая форма*), массу которого измеряют. Например, при определении Ca^{2+} осаждаемая форма – CaC_2O_4 , весовая форма – CaO или CaCO_3 .

Зная массы навески (a) и весовой формы (b), рассчитывают содержание x (% по массе) определяемого компонента:

$$x = (bF/a) \cdot 100 \quad (2)$$

Множитель F , называемый *гравиметрическим фактором*, равен содержанию определяемого компонента в 1 г его весовой формы:

$$F = mM_1/nM_2 \quad (3),$$

где m и n – стехиометрические коэффициенты в уравнении химического превращения выделяемого компонента в его весовую форму, M_1 – молярная масса определяемого компонента, M_2 – молярная масса гравиметрической формы.

Например, при определении железа по массе Fe_2O_3 $m=2, n=1$.

В тех случаях, когда определяемые компоненты образуют летучие соединения, могут применяться методы отгонки. Разложение проб с выделением газообразных продуктов достигается прокаливанием или действием реагентов (кислот, щелочей и др.) при нагревании. Летучий компонент пропускают через раствор-

поглотитель, и по увеличению массы раствора вычисляют количество выделившегося из пробы газообразного продукта (прямые методы). Массу остатка вещества можно определять после удаления из него летучего продукта. Содержание компонента в таких случаях находится по разности массы до и после отгонки (косвенные методы).

ЛАБОРАТОРНАЯ РАБОТА № 11

Определение бария гравиметрическим методом

Определение бария гравиметрическим методом основано на осаждении бария в виде сульфата, прокаливании осадка до постоянной массы, взвешивании его и расчете содержания бария. BaSO_4 – труднорастворимое соединение ($\text{PP} = 1.1 \cdot 10^{-10}$). Весовая форма соответствует осаждаемой. В качестве осадителя используют 2 н. раствор H_2SO_4 .

Ход работы

- 1) Объем исходного раствора соли бария разбавляют до 70-80 мл дистиллированной водой и нагревают до 80-90⁰С.
- 2) Заранее рассчитанный объем серной кислоты (осадителя) помещают в стакан, разбавляют до 70-80 мл и нагревают до 80-90⁰С.
- 3) Осаждение бария. Осадитель добавляют из бюретки по каплям к раствору соли бария при постоянном перемешивании, дают постоять, пока раствор над осадком не станет прозрачным, проверяют на полноту осаждения и оставляют до формирования кристаллического осадка на несколько часов.
- 4) Фильтрование осадка. Устанавливают кольцо на штатив, помещают в него воронку (скошенный конец воронки должен касаться стакана). Складывают бумажный фильтр, помещают в воронку. Смачивают фильтр водой таким образом, чтобы между стеклом и бумагой не осталось пузырьков воздуха. Осторожно сливают через воронку отстоявшуюся жидкость над осадком (обязательно по стеклянной палочке во избежание расплескивания жидкости). Фильтр нельзя заполнять до краев! Убирая стакан, ведут носиком вверх по палочке. Палочку после декантации оставляют в стакане!
- 5) Промывание осадка. Во избежание потерь, а также для удаления примесей в качестве промывной жидкости используют разбавленный

раствор осадителя (5 см^3 серной кислоты на 100 см^3 воды). Осадок промывают декантацией: $15-20 \text{ см}^3$ промывной жидкости вносят в стакан, перемешивают, дают осадку осесть и опять сливают жидкость по палочке на фильтр. Повторяют операцию 3-4 раза.

6) Осадок количественно переносят на фильтр (для этого наливают в стакан небольшое количество промывной жидкости, взмучивают осадок и переносят суспензию по палочке на фильтр). Следы осадка снимают со стакана и палочки кусочком фильтровальной бумаги, кладут его в воронку.

7) Промывание осадка на фильтре. Осадок промывают большим количеством маленьких порций жидкости, которой всякий раз дают полностью стекать (промывная жидкость – дистиллированная вода). Повторив операцию 4-5 раз, делают пробу на полноту удаления примесей (пробу объемом $1-2 \text{ см}^3$ подкисляют азотной кислотой, добавляют нитрат серебра. Если муть AgCl не появляется, промывание прекращают).

8) Высушивание осадка. Воронку с осадком накрывают листом влажной фильтровальной бумаги, прижимают края к наружной поверхности воронки. После этого воронку помещают в сушильный шкаф (не более чем на 20 мин)

9) Взвешивают чистый прокаленный тигель. Извлекают фильтр с осадком из воронки, и, держа над тиглем, аккуратно сворачивают и укладывают в тигель. Фильтр озоляют и прокаливают в муфельной печи при $600-800^\circ\text{C}$ до постоянной массы (последний результат взвешивания не должен отличаться от предыдущего более чем на $0,0002 \text{ г}$).

Данные **всех** взвешиваний записывают в таблицу

№ тигля	Масса тигля, г	Масса тигля с осадком после высушивания, г	Масса осадка, г

По полученному результату рассчитывают массу бария в исходном растворе и сообщают результат преподавателю. Рассчитывают относительную погрешность определения массы бария на основании истинного значения, сообщаемого преподавателем.

Вопросы для контроля

1. Сущность и виды гравиметрического метода анализа.
2. Осаждаемая и весовая формы; требования, предъявляемые к ним.
3. Условия аналитического выделения и свойства кристаллических осадков. Какие цели преследуют созданием определенных условий при осаждении кристаллических осадков?
4. Требования к осадителям. Расчет количества осадителя.
5. Почему раствор осадителя добавляют к раствору осаждаемого вещества, а не наоборот?
6. Пояснить, с какой целью проводят разбавление и нагревание растворов осадителя и осаждаемого вещества, постоянное перемешивание при осаждении.
7. Какие процессы происходят с кристаллическими осадками при их старении? Почему старение осадка выгодно для анализа?
8. Каким объемом а) воды и б) 0,01М раствора серной кислоты можно промыть 0,2 г сульфата бария, чтобы потери не превысили точности гравиметрического метода анализа? $PP(\text{BaSO}_4) = 1.1 \cdot 10^{-10}$.

2.2 ТИТРИМЕТРИЧЕСКИЙ МЕТОД АНАЛИЗА

Титриметрическими называют методы анализа, основанные на измерении количества реагента, израсходованного для полного протекания реакции с определяемым веществом. Количество реагента определяют чаще всего путем точного измерения объема его раствора, пошедшего на реакцию.

Титрование – это операция, при которой к раствору исследуемого вещества постепенно добавляют небольшие порции стандартного раствора реагента до того момента, пока затраченное количество реагента не станет эквивалентным количеству определяемого вещества. Реагенты, используемые при титриметрических определениях, называют *титрантами*.

Момент титрования, при котором количество добавленного титранта становится эквивалентным количеству определяемого вещества, называется *точкой эквивалентности*.

Вещества реагируют между собой в эквивалентных количествах.

Эквивалент — условная или реальная частица, которая может присоединять, высвобождать, замещать один ион водорода в кислотно-

основных реакциях или быть эквивалентна одному электрону в окислительно-восстановительных реакциях.

Так как $n = NV$, где n – химическое количество, N – молярная концентрация эквивалента, а V – объем, в котором растворено вещество, то для двух стехиометрически реагирующих веществ справедливо соотношение:

$$N_1V_1 = N_2V_2 \quad (4)$$

Следовательно, можно найти неизвестную концентрацию одного из веществ, если известны объем его раствора и объем и концентрация прореагировавшего с ним вещества.

Расчет массы определяемого вещества (А), содержащегося во взятом на титрование объеме титруемого раствора, проводят по следующей формуле:

$$m_{(A)} = V_m \cdot N_m \cdot \mathcal{E}_{(A)} \quad (5)$$

где: $m_{(A)}$ – масса определяемого вещества, г;

V_m – объем титранта, израсходованного на титрование, л;

N_m – молярная концентрация эквивалента титранта, моль/л;

$\mathcal{E}_{(A)}$ – молярная масса эквивалента определяемого вещества, г/моль-экв.

Реакция титрования должна отвечать следующим требованиям:

- быть строго стехиометричной;
- протекать быстро;
- протекать количественно;
- должен существовать надежный способ фиксирования точки эквивалентности.

Экспериментально окончание процесса титрования производят в момент изменения цвета индикатора или какого-либо физико-химического свойства раствора. Эта точка, называемая *конечной точкой титрования*, в общем случае не совпадает с теоретически рассчитанной точкой эквивалентности.

Методы титриметрического анализа классифицируют:

- по типу химической реакции, лежащей в основе анализа веществ. В соответствии с этим титриметрические определения подразделяют на следующие основные методы: кислотно-основное, комплексометрическое, окислительно-восстановительное и осадительное титрование.

- по способу выполнения (прямое, обратное, заместительное, косвенное, реверсивное);
- по способу выполнения параллельных определений (метод отдельных навесок и метод пипетирования).

Измерение объемов

Для точного измерения объемов в количественном химическом анализе применяются мерные колбы, пипетки и бюретки.

Мерные колбы. Мерные колбы служат для приготовления стандартных растворов и для разбавления исследуемых растворов до определенного объема. Это плоскодонные колбы с длинным узким горлом, на которое нанесена круговая метка. Объем, указанный на стенке колбы, соответствует объему жидкости (при температуре калибрования), если колба наполнена так, что нижняя часть мениска жидкости касается метки, причем доведение объема жидкости до метки должно осуществляться так, чтобы глаза наблюдателя и метка находились на одном уровне (метка сливается в прямую линию). На горле колбы над меткой не должно быть капель жидкости, внутренние стенки колбы должны быть чистыми, и жидкость должна смачивать их ровным слоем. Закрывают колбы специальными притертыми пробками. Нагревать мерные колбы нельзя, иначе может произойти деформация стекла, что повлечет за собой изменение их вместимости.

Пипетки. Применяются для точного отбора определенного объема раствора и перенесения его из одного сосуда в другой. Перед использованием пипетку тщательно моют, затем многократно ополаскивают сначала водопроводной, а затем дистиллированной водой. Убедившись в том, что вода смачивает внутренние стенки ровным слоем, не оставляя каплю (в противном случае мытье повторяют), всю внутреннюю поверхность пипетки ополаскивают 2-3 раза тем раствором, который предполагается отбирать. Для этого раствор наливают в сухой чистый стакан и используют его исключительно для промывания пипетки. Нельзя погружать непромытую пипетку в колбу с исследуемым или стандартным раствором. Далее погружают нижний конец пипетки глубоко в раствор, наполняют ее раствором так, чтобы уровень жидкости в ней оказался выше метки примерно на 2 см. После этого быстро зажимают верхнее отверстие пипетки указательным пальцем и, подняв пипетку, удаляют капли раствора с внешней стороны пипетки кусочком фильтровальной бумаги. Затем слегка приоткрывают отверстие, чтобы стекла лишняя жидкость, и нижний край мениска коснулся метки (при этом метка должна находиться на уровне

глаз). Вновь плотно закрывают отверстие и переносят пипетку в заранее подготовленный сосуд. Держа пипетку вертикально, отнимают от ее отверстия палец и дают жидкости свободно вытекать; когда вся жидкость вытечет, прикасаются кончиком пипетки к стенке сосуда и ждут несколько секунд, пока вытекут остатки. Затем вынимают пипетку, не обращая внимания на небольшое количество раствора, оставшегося в ее носике, - калибрование пипеток рассчитано именно на такой способ выливания.

Различают измерительные пипетки (с нанесенными на них делениями) и пипетки Мора (с расширением в середине), позволяющие отмеривать строго определенный объем.

Бюретки. Бюретки позволяют отмерять нужные объемы жидкости и калиброваны на выливание. Обычные лабораторные макробюретки представляют собой градуированные цилиндрические трубки с суженным концом, который снабжен специальным краном или соединен резиновой трубкой с оттянутой стеклянной трубочкой. В резиновую трубку вставляют маленький стеклянный шарик; если слегка нажимать резинку в том месте, где помещен шарик, то между ней и шариком образуются узкие каналы, по которым жидкость вытекает из бюретки. Нулевое деление находится в верхней части бюретки.

Перед работой бюретки следует тщательно вымыть моющими смесями и водой так, чтобы жидкость стекала с внутренних стенок ровным слоем, не оставляя капель. Перед работой бюретку нужно 2-3 раза ополоснуть раствором, который будет в нее налит, чтобы при последующем заполнении бюретки раствором он не менял свою концентрацию за счет разбавления водой, смачивающей стенки бюретки. После ополаскивания бюретки ее закрепляют строго вертикально в штативе и заполняют, используя воронку, раствором до уровня, превышающего нулевую отметку на 2 - 3 см. Нужно проследить, чтобы вся бюретка целиком, до самого кончика была заполнена раствором. В бюретке не должно быть пузырьков воздуха (особенно часто они возникают в суженной ее части). Для удаления пузырьков воздуха из бюреток отгибают кверху стеклянную трубочку и выпускают некоторую часть жидкости. После этого вновь наливают раствор выше нулевой метки, убирают воронку и устанавливают исходный нулевой уровень раствора.

В процессе титрования выливать жидкость из бюретки нужно не очень быстро; после окончания титрования нужно подождать 30 с, прежде чем производить отсчет объема раствора, вылитого из бюретки. Это делается для того, чтобы жидкость, оставшаяся на стенках бюретки, успела стечь. Отсчет по бюретке проводят всегда с точностью до 0,01 мл, перед каждым титрованием уровень раствора нужно доводить до

нулевого положения, т.е. пользоваться всегда одной и той же частью бюретки.

Стандартные растворы

Для проведения титриметрического анализа необходимо знать концентрацию титранта. Титрант с известной концентрацией называют *стандартным раствором*. По способу приготовления различают первичные и вторичные стандартные растворы.

Первичный стандартный раствор готовят растворением точного количества чистого химического вещества известного стехиометрического состава в определенном объеме растворителя. *Вторичный* стандарт получают следующим образом: готовят раствор с приблизительной концентрацией, близкой к желаемой, и определяют его концентрацию (стандартизируют) по подходящему первичному стандарту.

Первичные стандарты должны отвечать ряду требований:

- 1) состав соединения должен строго соответствовать химической формуле. Количество примесей не должно превышать 0,05%.
- 2) вещество должно быть устойчивым при комнатной температуре, не должно быть гигроскопичным, окисляться атмосферным кислородом, поглощать диоксид углерода из воздуха, изменять массу при высушивании.
- 3) вещество должно обладать по возможности большой молекулярной массой, чтобы уменьшить влияние ошибки взвешивания.

Для приготовления многих стандартных растворов можно воспользоваться фиксанами. Фиксанал представляет собой ампулу, в которой запаяно точно известное количество стандартного вещества или раствора.

ЛАБОРАТОРНАЯ РАБОТА № 12

Кислотно-основное титрование

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



По этому методу возможно определение различных кислот, оснований, некоторых солей, определение жесткости воды, азота в

органических соединениях и т.д. В качестве титрантов обычно используют растворы хлороводородной и серной кислот, растворы щелочей.

Задача 1. Стандартизация раствора хлороводородной кислоты

Ход работы

- 1) В три колбы для титрования вносят пипеткой 10 мл 0,1н. раствора Na_2CO_3 . В каждую из колб прибавляют по 1-2 капли индикатора метилового оранжевого.
- 2) Чисто вымытую бюретку ополаскивают 2 раза небольшим количеством приготовленного раствора HCl , чтобы удалить из нее остатки воды, после чего заполняют бюретку раствором HCl . Устанавливают уровень раствора HCl в бюретке на ноль и приступают к титрованию.
- 3) Конечной точкой титрования считают момент перехода окраски анализируемого раствора из желтой в красно-оранжевую.
- 4) Титрование проводят 3 раза. За результат измерения принимают среднее арифметическое 3 измерений.
- 5) Искомую концентрацию кислоты рассчитывают по формуле:

$$N_{\text{HCl}} = N_{\text{Na}_2\text{CO}_3} \cdot V_{\text{Na}_2\text{CO}_3} / V_{\text{HCl}}$$

Задача 2. Определение гидроксида натрия

У лаборанта получают задачу – неизвестный объем раствора щелочи с неизвестной концентрацией. Задача состоит в определении массы щелочи, содержащейся в выданной пробе.

Ход работы

- 1) В колбы с неизвестным количеством щелочи добавляют по 1-2 капли индикатора (фенолфталеина или метилового оранжевого).
- 2) Чисто вымытую бюретку ополаскивают 2 раза небольшим количеством 0,1н. раствора HCl , чтобы удалить из нее остатки воды,

после чего заполняют бюретку 0,1н. раствором HCl. Устанавливают уровень раствора HCl в бюретке на ноль и приступают к титрованию.

3) Конечной точкой титрования считают момент перехода окраски анализируемого раствора: при использовании метилового оранжевого – из желтой в красно-оранжевую, при использовании фенолфталеина – из малиновой в бесцветную.

4) Титрование проводят 3 раза. За результат измерения принимают среднее арифметическое 3 измерений. Рассчитывают массу щелочи по формуле (5) и относительную погрешность определения.

Задача 3. Определение временной жесткости воды

Ход работы

1) В 3 колбы для титрования вносят мерным цилиндром по 50 мл водопроводной воды. Добавляют по 2-3 капли индикатора метилового оранжевого.

2) Чисто вымытую бюретку ополаскивают 2 раза небольшим количеством 0,1н. раствора HCl, чтобы удалить из нее остатки воды, после чего заполняют бюретку 0,1н. раствором HCl. Устанавливают уровень раствора в бюретке на ноль и приступают к титрованию.

3) Конечной точкой титрования считают момент перехода окраски анализируемого раствора из желтой в красно-оранжевую.

4) Титрование проводят 3 раза. За результат измерения принимают среднее арифметическое 3 измерений. Искомую величину жесткости (ммоль-экв/л) рассчитывают по формуле

$$Ж = N_{HCl} \cdot V_{HCl} \cdot 1000 / V_{воды}$$

Задача 4. Определение карбонат-ионов и щелочи или карбонат- и гидрокарбонат-ионов при совместном присутствии

Ход работы

1) Бюретку готовят к титрованию, как описано выше, и заполняют ее 0,1н. раствором HCl.

2) *Определение карбонат-ионов и щелочи.* К раствору смеси в колбу для титрования прибавляют 20,00 мл воды, 2-3 капли фенолфталеина и

титруют из бюретки раствором HCl до обесцвечивания раствора. Измеряют объем HCl (V_1). Этот объем кислоты расходуется на титрование карбонат-ионов до гидрокарбонат-ионов и на титрование щелочи. В оттитрованный по фенолфталеину раствор вводят 2 капли метилового оранжевого и, не заполняя бюретку, продолжают титровать раствором HCl до перехода окраски из желтой в красно-оранжевую. Измеряют объем HCl (V_2), израсходованный на титрование карбонат-ионов до CO_2 и щелочи (отсчет ведут от нуля).

3) Титрование проводят 3 раза. За результат измерения принимают среднее арифметическое. Расчет объемов соляной кислоты, израсходованной на титрование карбонат-ионов и щелочи, производят по формулам:

$$V_{\text{HCl}/\text{CO}_3^{2-}} = 2(V_2 - V_1)$$

$$V_{\text{HCl}/\text{OH}^-} = V_2 - 2(V_2 - V_1) = 2V_1 - V_2$$

Используя значения объемов кислоты, израсходованной на титрование, рассчитывают содержание карбоната натрия и щелочи в выданной пробе и относительную погрешность определения.

4) *Определение карбонат- и гидрокарбонат-ионов при совместном присутствии.* К раствору смеси в колбу для титрования прибавляют 20,00 мл воды, 2-3 капли фенолфталеина и титруют из бюретки раствором HCl до обесцвечивания раствора. Измеряют объем HCl (V_1). Это объем кислоты, израсходованный на титрование карбонат-ионов до гидрокарбонат-ионов. В оттитрованный по фенолфталеину раствор вносят 2 капли метилового оранжевого и, не заполняя бюретку, титруют раствором HCl до перехода окраски из желтой в красно-оранжевую. Измеряют объем HCl (V_2), израсходованный на титрование карбонат-ионов до CO_2 (отсчет ведут от нуля).

5) Титрование проводят 3 раза. За результат измерения принимают среднее арифметическое. Расчет объема соляной кислоты, израсходованной на титрование карбонат-ионов, производят по формуле:

$$V_{\text{HCl}/\text{CO}_3^{2-}} = 2V_1$$

Объем кислоты, израсходованной на титрование гидрокарбонат-ионов, рассчитывают по формуле:

$$V_{\text{HCl/HCO}_3^-} = V_2 - 2V_1$$

Используя значения объемов кислоты, израсходованной на титрование, рассчитывают содержание гидрокарбонат- и карбонат-ионов в выданной пробе и относительную погрешность определения.

Задача 5. Определение соляной и борной кислот при совместном присутствии

При титровании смеси сильной и слабой кислот встречаются три случая:

1) константа ионизации слабой кислоты близка к 10^{-5} . В этом случае диссоциация слабой кислоты начинается задолго до точки эквивалентности, соответствующей титрованию сильной кислоты. Оттитровать такие кислоты в смеси невозможно.

2) константа диссоциации слабой кислоты $K_a \approx 10^{-7}$. В этом случае до начала титрования концентрация ионов водорода будет практически равна концентрации сильной кислоты, так как в ее присутствии ионизация слабой кислоты будет практически полностью подавлена. Поэтому вначале будет оттитрована практически вся сильная кислота, а затем будет титроваться слабая.

3) константа слабой кислоты очень мала ($K_a < 10^{-7}$), в связи с чем непосредственно ее оттитровать невозможно. Однако, если в раствор добавить некоторые органические вещества (например, глицерин), они образуют, например, с борной кислотой ($K_a = 6,4 \cdot 10^{-10}$) более сильные комплексные кислоты, которые уже можно титровать с таким индикатором, как фенолфталеин.

Ход работы

1) Бюретку готовят к титрованию как обычно, заполняя ее 0,1н. раствором NaOH.

2) К раствору смеси хлороводородной и борной кислот добавляют 1-2 капли метилового оранжевого и титруют раствором гидроксида натрия до изменения окраски раствора из розово-красной в желтую. Отмечают объем гидроксида натрия, израсходованный на титрование.

- 3) В раствор добавляют 5 мл глицерина, хорошо перемешивают, добавляют 5-6 капель фенолфталеина и продолжают титрование раствором гидроксида натрия до перехода окраски из желтой в оранжево-красную. Добавляют еще 5 мл глицерина и, если оранжево-красная окраска исчезает, вновь продолжают титрование до появления оранжево-красной окраски. Объем раствора гидроксида натрия, пошедшего на титрование в присутствии фенолфталеина, соответствует содержанию борной кислоты в аликвотной порции задачи.
- 4) Титрование проводят 3 раза.
- 5) Рассчитывают содержание борной и соляной кислот (в граммах) и относительную погрешность определения.

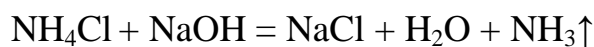
Задача 6. Определение аммиака в солях аммония

Поскольку непосредственно титровать соль аммония щелочью нельзя из-за отсутствия скачка на кривой титрования, применяют косвенные методы титрования, например, метод обратного титрования (титрование по избытку).

Ход работы

- 1) Получают у лаборанта образец, содержащий соль аммония, и берут навеску массой 0,5-0,6 г.
- 2) Навеску количественно переносят в мерную колбу на 100 мл, растворяют и доводят водой до метки, тщательно перемешивают.
- 3) В три колбы для титрования помещают по 10 мл приготовленного раствора и добавляют 20 мл раствора гидроксида натрия (0,1 н.).

При добавлении к раствору соли аммония щелочи протекает реакция:



Для полного удаления аммиака колбы нагревают на плитке. Полноту удаления аммиака проверяют внесением влажной индикаторной бумаги в выделяющиеся пары. (Отсутствие посинения бумаги указывает на полное удаление аммиака).

- 4) Колбы с раствором охлаждают, вносят метиловый оранжевый и оттитровывают избыток щелочи 0,1н. HCl (переход окраски: из желтой в красно-оранжевую). Бюретку к титрованию готовят, как описано выше. Титрование проводят три раза, полученные результаты усредняют.

5) Расчет массовой доли аммиака проводят по формуле:

$$\omega(\text{NH}_3, \%) = \frac{(V_{(\text{NaOH})} \cdot N_{(\text{NaOH})} - V_{(\text{HCl})} \cdot N_{(\text{HCl})}) \cdot \mathcal{E}_{(\text{NH}_3)} \cdot 10 \cdot 10^{-3} \cdot 100}{m_{\text{навески}}}$$

где $V_{(\text{NaOH})}$ – объем добавленного раствора гидроксида натрия, мл;

$N_{(\text{NaOH})}$ – молярная концентрация эквивалента щелочи;

$V_{(\text{HCl})}$ – объем соляной кислоты, пошедшей на титрование, мл;

$N_{(\text{HCl})}$ – молярная концентрация эквивалента HCl;

$\mathcal{E}_{(\text{NH}_3)}$ – молярная масса эквивалента аммиака;

$m_{\text{навески}}$ – масса навески образца, г;

10 – коэффициент, учитывающий объем аликвоты.

6) Рассчитывают относительную погрешность определения.

Вопросы для контроля

1. Сущность и классификация титриметрических методов.
2. Требования, предъявляемые к реакциям, используемым в титриметрическом анализе.
3. Дать определение понятиям: титрование, титр, титрант, стандартный и стандартизированный раствор, точка эквивалентности.
4. Какова точность титриметрических методов, и как ее можно повысить?
5. Дать определение понятиям: эквивалент, фактор эквивалентности, молярная масса эквивалента.
6. Сущность метода кислотно-основного титрования и применение его в анализе.
7. Дать определение понятиям: точка эквивалентности, точка стехиометричности, показатель титрования, показатель и интервал перехода индикатора, кривая титрования, скачок титрования.
8. В каких случаях точка эквивалентности и точка стехиометричности совпадают, а в каких нет?
9. Как выбирают подходящий для титрования индикатор?
10. Как проводят определение: а) карбоната и гидроксида натрия при совместном присутствии; б) гидрокарбоната и гидроксида натрия при совместном присутствии; в) карбоната и гидрокарбоната натрия при совместном присутствии? Пояснить ответ на основании кривых титрования.

ЛАБОРАТОРНАЯ РАБОТА № 13

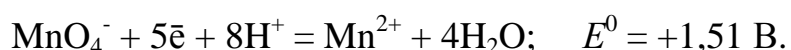
Окислительно-восстановительное титрование. Перманганатометрия. Бихроматометрия

Окислительно-восстановительным титрованием называют группу титриметрических методов анализа, основанных на использовании окислительно-восстановительных реакций. К важнейшим методам окислительно-восстановительного титрования относят иодометрию, перманганатометрию, бихроматометрию, цериметрию и др.

Перманганатометрия

Перманганатометрическим титрованием называется титриметрический метод анализа, основанный на использовании в качестве титранта раствор KMnO_4 . Поскольку титрант имеет интенсивную окраску, перманганатометрическое титрование проводят без индикатора. Конечную точку титрования обнаруживают по появлению или исчезновению окраски KMnO_4 .

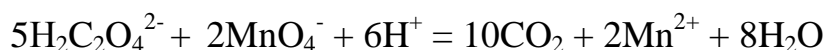
Перманганатометрическое титрование чаще всего проводят в кислой среде, реже – в нейтральной. Для создания кислой среды применяют серную кислоту, поскольку азотная кислота сама является сильным окислителем, а хлороводородная, напротив, может окисляться титрантом. В основе метода лежит следующее равновесие:



Задача 1. Стандартизация раствора перманганата калия

Исходным раствором для установления концентрации перманганата калия служит дигидрат щавелевой кислоты $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$.

Реакция протекает по уравнению:



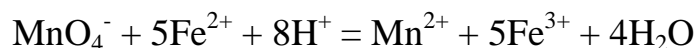
Ход работы

- 1) Рассчитывают массу кристаллогидрата щавелевой кислоты ($\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$), необходимую для приготовления 100 мл 0,1н. раствора.
- 2) Берут рассчитанную навеску щавелевой кислоты и переносят в мерную колбу на 1000 мл. Растворяют в небольшом количестве дистиллированной воды. Раствор тщательно перемешивают.
- 3) Готовят три конические термостойкие колбы для титрования. В каждую вносят по 15 мл раствора серной кислоты (2н.), нагревают до 80-90 °С, добавляют по 10 мл приготовленного раствора щавелевой кислоты. (*Раствор щавелевой кислоты добавляют в колбу непосредственно перед титрованием, поскольку при повышенной температуре щавелевая кислота разрушается.*) Раствор быстро оттитровывают раствором перманганата калия, при этом сначала прибавляют 1-2 капли титранта и ожидают, перемешивая, пока раствор обесцветится. Следующие порции титранта можно прибавлять быстрее. Конец титрования определяют по исчезающей розовой окраске раствора, появляющейся при добавлении избыточной капли титранта. Бюретку готовят к титрованию, как описано выше.
- 4) Титрование проводят 3 раза. За результат измерения принимают среднее арифметическое. Молярную концентрацию эквивалента перманганата калия рассчитывают по формуле:

$$N_{\text{KMnO}_4} = N_{\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4} \cdot V_{\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4} / V_{\text{KMnO}_4}$$

Задача 2. Определение железа в соли Мора

Определение железа в соли Мора ($(\text{NH}_4)_2\text{Fe}(\text{SO}_4)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$) основано на окислении железа(II) до железа(III) перманганатом калия:



Ход работы

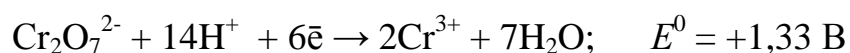
- 1) Бюретку к титрованию готовят, как описано выше, и заполняют ее 0,05н. раствором перманганата калия.

2) У лаборанта получают конические колбы с раствором соли Мора. В колбы с анализируемым раствором добавляют по 5 мл раствора H_2SO_4 (1:4) и по 5 капель H_3PO_4 (конц.), после чего приступают к титрованию. Конечной точкой титрования считают момент перехода окраски анализируемого раствора из бесцветной в розовую.

3) Титрование проводят 3 раза. За результат измерения принимают среднее арифметическое. По полученному усредненному значению объема раствора KMnO_4 рассчитывают содержание железа (в граммах) в выданной пробе. Рассчитывают относительную погрешность определения.

Бихроматометрия

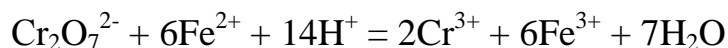
Бихроматометрией называется титриметрический метод анализа, основанный на использовании в качестве титранта раствор $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$. В основе метода лежит следующее равновесие:



Для обнаружения конечной точки в бихроматометрическом титровании используют окислительно-восстановительные индикаторы.

Задача 1. Определение железа в соли Мора

Определение железа в соли Мора $((\text{NH}_4)_2\text{Fe}(\text{SO}_4)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O})$ основано на окислении железа(II) до железа(III) бихроматом калия:



В качестве индикатора используют дифениламин.

Ход работы

1) Бюретку к титрованию готовят, как описано выше, и заполняют ее 0,05н. раствором $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$.

2) У лаборанта получают конические колбы с раствором соли Мора. В колбы с анализируемым раствором добавляют по 5 мл раствора H_2SO_4 (1:4) и по 5 капель H_3PO_4 (конц.), 1-2 капли индикатора дифениламина,

после чего приступают к титрованию растворов, содержащих неизвестное количество Fe^{2+} .

3) Конечной точкой титрования считают момент перехода окраски анализируемого раствора из зеленой в сине-фиолетовую.

4) Титрование проводят 3 раза. За результат измерения принимают среднее арифметическое. По полученному усредненному значению объема раствора $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ рассчитывают содержание железа (в граммах) в выданной пробе. Рассчитывают относительную погрешность определения.

Задача 2. Определение железа в сплаве

Ход работы

1) Берут на аналитических весах точную навеску сплава (0,4-0,5 г).

2) Навеску количественно переносят в коническую термостойкую колбу 250 мл и растворяют при осторожном нагревании под тягой в 10-15 мл $\text{H}_2\text{SO}_4(1:4)$ *. Растворение может замедлиться с упариванием раствора. В этом случае следует разбавить раствор.

3) По окончании растворения сплава вносят в колбу с раствором гранулу цинка, закрывают колбу клапаном Бунзена, осторожно нагревают.

4) После растворения цинка колбу с раствором быстро охлаждают, раствор количественно переносят в мерную колбу на 100 мл и доводят водой до метки. (Если после растворения цинка на дне колбы наблюдается осадок, перед разбавлением раствор следует отфильтровать через вату. Воронку и вату промывают водой для исключения потерь определяемого компонента).

5) Для титрования берут аликвоты приготовленного раствора по 10 мл.

6) Определяют содержание железа(II) в растворе перманганато- или бихроматометрическим методом аналогично определению железа(II) в соли Мора.

7) Титрование проводят 3 раза. По усредненному значению объема титранта рассчитывают массовую долю железа в сплаве. Рассчитывают относительную погрешность определения.

*Если выданный сплав не растворяется в серной кислоте, то следует снова взять точную навеску сплава и растворить его в азотной кислоте. По окончании растворения раствор выпарить, добавить 10-15 мл $\text{H}_2\text{SO}_4(1:4)$ и цинк. Далее работа выполняется аналогично тому, как описано выше.

Вопросы для контроля

1. Какая реакция лежит в основе метода перманганатометрического титрования?
2. Как фиксируют конечную точку титрования в перманганатометрии?
3. Почему для создания кислой среды в перманганатометрии используют серную кислоту, а не азотную, соляную, уксусную?
4. Описать процесс стандартизации раствора перманганата калия.
5. Почему при титровании щавелевой кислоты первые капли раствора перманганата обесцвечиваются медленно, тогда как в дальнейшем это обесцвечивание происходит мгновенно?
6. Почему раствор перманганата калия необходимо стандартизировать, а бихромата калия - нет?
7. Определение железа (II) перманганатометрическим методом. Написать уравнение реакции.
8. С какой целью при определении железа (II) перманганатометрическим методом в титруемый раствор добавляют фосфорную кислоту?
9. Какая реакция лежит в основе метода бихроматометрического титрования?
10. Как фиксируют конечную точку титрования в бихроматометрии?
11. Можно ли для создания кислой среды в бихроматометрии использовать соляную кислоту и почему?
12. Определение железа (II) бихроматометрическим методом. Написать уравнение реакции.
13. С какой целью при определении железа (II) бихроматометрическим методом в титруемый раствор добавляют фосфорную кислоту?
14. Как изменяется окраска титруемого раствора при определении железа (II) бихроматометрическим методом?
15. С какой целью при определении железа в сплаве используется цинк?

ЛАБОРАТОРНАЯ РАБОТА № 14

Окислительно-восстановительное титрование. Иодометрия

Иодометрическим титрованием называется титриметрический метод анализа, основанный на определении количества йода, затраченного для полного протекания реакции с веществом, обладающим восстановительными свойствами, либо выделившегося в результате реакции KI с веществом, обладающим окислительными свойствами.

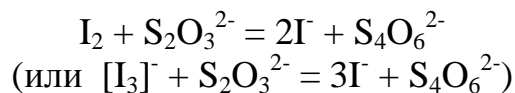
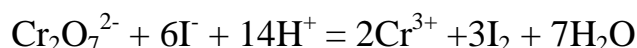
В основе иодометрических определений лежит следующее равновесие:



В качестве титрантов в иодометрическом титровании используют иод и тиосульфат натрия.

Задача 1. Стандартизация раствора тиосульфата натрия

Для стандартизации растворов тиосульфата натрия используют бихромат калия. Реакции $Na_2S_2O_3$ с $K_2Cr_2O_7$ и другими сильными окислителями протекают нестехиометрично, поэтому стандартизацию раствора тиосульфата натрия проводят способом заместительного титрования: при взаимодействии $K_2Cr_2O_7$ с избытком KI образуется эквивалентное первому веществу количество иода, который затем титруют стандартизируемым раствором $Na_2S_2O_3$:



Конечную точку титрования в иодометрии обнаруживают, чаще всего, по исчезновению или появлению окраски иод-крахмального комплекса.

Ход работы

1) В три колбы для титрования вносят по 15 мл 10%-ного раствора KI. В каждую из колб вносят по 5 мл раствора H_2SO_4 (1:4) и по 10 мл 0,05н. раствора $K_2Cr_2O_7$. Нет необходимости отмерять растворы иодида калия

и серной кислоты пипеткой (можно использовать цилиндр), а раствор $K_2Cr_2O_7$ – необходимо. (Почему?)

2) Колбы для титрования накрывают часовым стеклом и ставят в темное место приблизительно на 5 минут. (Почему?)

3) Бюретку готовят к титрованию как обычно, заполняя ее стандартизируемым раствором тиосульфата натрия.

4) Начинают титрование без индикатора, который добавляют в конце титрования, когда окраска титруемого раствора станет бледно-желтой. (Почему?) В качестве индикатора используют крахмал, после добавления которого раствор окрашивается в синий цвет.

5) Конечной точкой титрования считают момент перехода окраски анализируемого раствора из синей в бледно-зеленую.

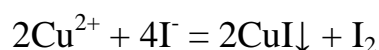
6) Титрование проводят 3 раза. По усредненному значению объема тиосульфата натрия рассчитывают его концентрацию.

$$N(Na_2S_2O_3) = N(K_2Cr_2O_7) \cdot V(K_2Cr_2O_7) / V(Na_2S_2O_3)$$

7) При выполнении последующих иодометрических определений в расчетах используют полученное значение концентрации тиосульфата натрия.

Задача 2. Определение меди

Определение меди проводят методом заместительного титрования, которое основано на реакции:



Медь(II) в данном случае выступает в качестве окислителя. В результате окисления иодид-ионов образуется иод, количество которого определяют, оттитровывая его раствором тиосульфата натрия. Количество тиосульфата натрия эквивалентно количеству выделившегося иода, которое, в свою очередь, эквивалентно и количеству меди(II), вступившей в реакцию. Таким образом, по объему раствора $Na_2S_2O_3$, израсходованного на титрование иода, рассчитывают количество вступившей в реакцию меди(II).

Ход работы

- 1) Бюретку готовят к титрованию, как обычно, и заполняют ее раствором тиосульфата натрия.
- 2) У лаборанта получают мерную колбу с анализируемым раствором соли меди и доводят объем раствора до метки дистиллированной водой.
- 3) В колбу для титрования помещают 15-20 мл 10% раствора KI. Вносят туда же пипеткой 10 мл раствора соли меди из мерной колбы и 3 мл раствора H₂SO₄ (1:4). Колбу для титрования накрывают часовым стеклом и ставят в темное место приблизительно на 5 минут.
- 4) Побуревший от выделившегося иода раствор титруют из бюретки раствором тиосульфата натрия до тех пор, пока окраска не станет соломенно-желтой. После этого прибавляют несколько капель раствора крахмала и продолжают титровать до обесцвечивания синего раствора.
- 5) Титрование проводят 3 раза. По полученному усредненному значению объема тиосульфата натрия рассчитывают содержание меди (в граммах) в выданной пробе, не забывая при этом учесть объем аликвоты взятого на титрование раствора.
- 6) Рассчитывают относительную погрешность определения.

Задача 3. Определение сульфитов

Это определение основано на реакции:



В данном случае используют метод обратного титрования (титрования по избытку): к определяемому раствору сульфита добавляют точно известное количество стандартного раствора иода, а спустя 5 минут оттитровывают его избыток стандартным раствором тиосульфата натрия.

Ход работы

- 1) Берут точную навеску анализируемого образца (0,15-0,30 г).
- 2) Навеску образца количественно переносят в мерную колбу на 100 мл, растворяют ее, доводят объем раствора водой до метки и тщательно перемешивают.
- 3) В колбу для титрования вносят 10 мл полученного раствора, прибавляют пипеткой 15 мл 0,05н. раствора иода. Колбу закрывают часовым стеклом и оставляют в темноте на несколько минут.

- 4) Избыток иода оттитровывают стандартным раствором тиосульфата натрия. В качестве индикатора используют крахмал, который добавляют в конце титрования, когда титруемый раствор будет иметь бледно-желтую окраску. Титруют до обесцвечивания синего раствора. Титрование проводят 3 раза; полученные результаты усредняют.
- 5) Рассчитывают содержание сульфит-ионов (в %) в выданном образце.
- 6) Рассчитывают относительную погрешность определения.

Задача 4. Определение соляной кислоты

Определение сильных кислот иодометрическим методом основано на реакции:



В данной реакции расходуются H^+ -ионы, выделяется эквивалентное их количеству количество иода, который оттитровывают тиосульфатом натрия.

Ход работы

- 1) У лаборанта получают конические колбы с раствором HCl . В колбы с анализируемым раствором добавляют по 10 мл 10 %-ных растворов KI и KIO_3 . Колбы закрывают часовым стеклом и оставляют в темноте на несколько минут.
- 2) Выделившийся в реакции иод оттитровывают стандартным раствором тиосульфата натрия. В качестве индикатора используют крахмал, который добавляют в конце титрования, когда титруемый раствор будет иметь бледно-желтую окраску. Титруют до обесцвечивания синего раствора. Титрование проводят 3 раза, полученные результаты усредняют.
- 3) Рассчитывают содержание соляной кислоты (в граммах) в выданной пробе.
- 4) Рассчитывают относительную погрешность определения.

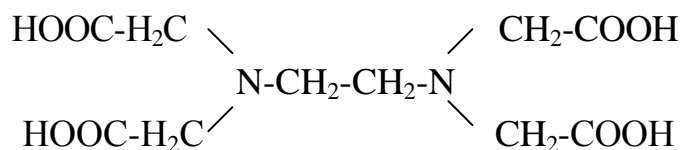
Вопросы для контроля

1. Сущность иодометрического метода анализа. Охарактеризуйте пару $I_2/2I^-$ в соответствии с ее положением в таблице стандартных потенциалов и возможность применения ее в анализе.
2. Назовите и поясните условия проведения иодометрических определений.
3. Почему возникает необходимость стандартизации раствора тиосульфата натрия и как ее проводят? Напишите уравнения реакций.
4. Как иодометрическим методом определяют восстановители? Почему восстановители напрямую не титруют раствором иода? Приведите примеры, напишите уравнения реакций и формулы для расчета результата.
5. Как иодометрическим методом определяют окислители? Как называется этот метод? При выполнении какой работы Вы уже его использовали? Приведите примеры, напишите уравнения реакций и выведите формулу для расчета результата.
6. Как иодометрическим методом определяют сильные кислоты? Приведите примеры, напишите уравнения реакций и выведите формулу для расчета результата.
7. С какой целью при определении меди к титруемому раствору добавляют серную кислоту?
8. Как объясняется направление реакции, используемой для иодометрического определения меди?

ЛАБОРАТОРНАЯ РАБОТА № 15

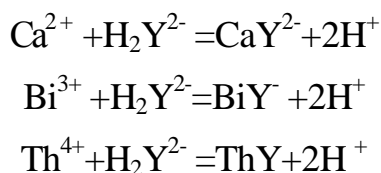
Комплексонометрическое титрование

Комплексонометрическое титрование основано на реакциях образования хелатных комплексов при взаимодействии катионов металлов с аминополикарбонowymi кислотами (комплексонами). Из многочисленных аминополикарбонowych кислот наиболее часто используют этилендиаминтетрауксусную кислоту (H_4Y):



Вследствие низкой растворимости в воде сама кислота не подходит для приготовления раствора титранта. Для этого обычно используют дигидрат ее динатриевой соли $Na_2H_2Y_2H_2O$ (ЭДТА, трилон Б).

Реакции взаимодействия различных катионов с ЭДТА в растворе можно представить уравнениями:



Видно, что независимо от заряда катиона образуются комплексы с соотношением компонентов 1:1. Следовательно, молярная масса эквивалента ЭДТА и определяемого иона металла равны их молекулярным массам.

Степень протекания реакции зависит от pH и константы устойчивости комплексоната. Катионы, образующие устойчивые комплексонаты, например, Fe(III), могут быть оттитрованы в кислых растворах. Ионы Ca(II), Mg(II) и другие, образующие сравнительно менее устойчивые комплексонаты, титруют при $\text{pH} \approx 9$ и выше.

Конечную точку титрования определяют с помощью металлоиндикаторов – органических веществ, изменяющих свою окраску (или флуоресценцию) в зависимости от концентрации катионов металла в растворе. Чаще всего в анализе используются так называемые металлохромные индикаторы, образующие с катионами металлов внутримолекулярные соединения, окраска которых отличается от окраски

свободного индикатора, причем комплекс определяемого металла с комплексом прочнее комплекса этого металла с индикатором.

Наиболее распространенный металлохромный индикатор – эриохром черный Т (хромоген). Его используют в твердом виде: индикатор смешивают в отношении 1:200 с каким-либо индифферентным наполнителем, например, NaCl или KCl.

Задача 1. Стандартизация раствора ЭДТА (трилона Б)

Концентрацию ЭДТА устанавливают по химически чистым CaCO_3 , ZnO , металлам (Zn , Bi , Fe) или по фиксаналу соли магния, например, 0,01-0,15н. растворам MgSO_4 .

Ход работы

- 1) Бюретку готовят как обычно и заполняют ее стандартным раствором трилона Б.
- 2) В колбу для титрования вносят пипеткой 10 мл 0,05н. раствора MgSO_4 , добавляют 5 мл аммиачной буферной смеси и с кончика шпателя 20-30 мг смеси индикатора с хлоридом натрия.
- 3) Раствор оттитровывают стандартным раствором трилона Б. Конечной точкой титрования считают момент перехода окраски раствора из вишнево-красной в синюю (с зеленоватым оттенком).
- 4) Титрование проводят 3 раза. Полученные данные усредняют.
- 5) Концентрацию эквивалента трилона Б рассчитывают по формуле:

$$N_{\text{ЭДТА}} = N(\text{MgSO}_4) \cdot V(\text{MgSO}_4) / V_{\text{ЭДТА}}$$

Задача 2. Определение кальция и магния при совместном присутствии

Константы устойчивости этилендиаминтетраацетатов кальция и магния различаются на 2 порядка (логарифмы констант устойчивости равны 10,7 и 8,7 для кальция и магния соответственно при 20 °С и ионной силе 0,1). Поэтому эти ионы нельзя оттитровать отдельно, используя только различие в константах устойчивости комплексонов. При $pH_{\text{отт}} \approx 10$ в качестве металлоиндикатора используют эриохром черный Т (хромоген). При этих условиях определяют сумму кальция и магния. В другой аликвотной части создают $pH > 12$, вводя NaOH. При этом магний осаждается в виде гидроксида, его не отфильтровывают, и в растворе определяют кальций в присутствии мурексида.

Ход работы

1) Бюретку готовят к титрованию как обычно и заполняют ее раствором трилона Б.

2) У лаборанта получают мерную колбу с анализируемым раствором и доводят объем раствора до метки дистиллированной водой.

3) *Определение суммарного содержания кальция и магния.*

В колбу для титрования помещают 10 мл анализируемого раствора, прибавляют 5 мл аммиачного буферного раствора и на кончике шпателя эриохром черный Т. Перемешивают до полного растворения индикаторной смеси и титруют раствором ЭДТА до изменения окраски раствора из винно-красной в синюю. Титрование проводят 3 раза, полученные данные усредняют. Значение объема (V_1) раствора трилона Б – это объем, пошедший на титрование кальция и магния.

4) *Определение кальция.*

Бюретку заполняют раствором титранта. Отбирают пипеткой 10,00 мл анализируемого раствора в колбу для титрования, прибавляют 5 мл 2н. раствора NaOH или KOH, вводят 20-30 мг индикаторной смеси мурексида с хлоридом натрия и титруют раствором ЭДТА до изменения окраски раствора от одной капли раствора ЭДТА из розовой в фиолетово-сиреневую. Титрование проводят 3 раза, полученные данные усредняют. Полученное значение объема (V_2) раствора трилона Б – это объем, пошедший на титрование кальция. Используя значение V_2 , рассчитывают содержание кальция (в граммах) в выданной пробе. Рассчитывают относительную погрешность определения.

5) *Расчет содержания магния.* Объем титранта, израсходованный на титрование магния, вычисляют по разности объемов ЭДТА, пошедшего на титрование суммы определяемых катионов и на титрование кальция ($V_1 -$

V₂). Используя полученное значение объема ЭДТА, рассчитывают содержание магния (в граммах) в выданной пробе. Рассчитывают относительную погрешность определения.

Задача 3. Определение постоянной жесткости воды

Ход работы

- 1) Бюретку готовят к титрованию как обычно и заполняют ее раствором трилона Б.
- 2) Отбирают мерным цилиндром 50 мл водопроводной воды и переносят в коническую колбу. Добавляют 5 мл аммиачного буфера и вносят на кончике шпателя индикатор эриохром черный Т, после чего оттитровывают раствором трилона Б до перехода окраски из винно-красной в синюю.
- 3) Титрование проводят 3 раза. За результат измерения принимают среднее арифметическое. Жесткость (ммоль-экв/л) рассчитывают по формуле:

$$Ж = N_{\text{трилонаБ}} \cdot V_{\text{трилонаБ}} \cdot 1000 / V_{\text{воды}}$$

Задача 4. Определение меди

Ход работы

- 1) Бюретку готовят к титрованию как обычно и заполняют ее раствором трилона Б.
- 2) У лаборанта получают мерную колбу с анализируемым раствором и доводят объем до метки дистиллированной водой.
- 3) В колбу для титрования помещают 10 мл анализируемого раствора, прибавляют 20 мл воды, 5 мл ацетатного буферного раствора (рН раствора должно быть около 6) и на кончике шпателя 20-30 мг индикаторной смеси мурексида с хлоридом натрия. Титруют раствором ЭДТА до изменения окраски раствора из зеленовато-желтого в фиолетовую. К оттитрованному раствору добавляют 1 каплю концентрированного раствора аммиака. Если окраска осталась фиолетовой, титрование закончено, а если раствор стал

желтым или желто-зеленым, его дотитровывают раствором ЭДТА до установления фиолетовой окраски.

4) Титрование проводят 3 раза, полученные данные усредняют и рассчитывают содержание меди (в граммах) в выданной пробе. Рассчитывают относительную погрешность определения.

Вопросы для контроля

1. Сущность комплексометрического метода титрования.
2. Какие индикаторы используются в комплексометрическом титровании?
3. Как влияет рН раствора на устойчивость комплексов ЭДТА с катионами металлов и почему?
4. Как определяют кальций и магний при совместном присутствии? Предложить другой ход анализа.
5. Какой тип жесткости воды определяют комплексометрически и каким образом?

ЛАБОРАТОРНАЯ РАБОТА № 16

Зачетная (итоговая) задача.

Анализ реального объекта: сплава, минерала, смеси солей

Пройдя курс качественного и химического анализа, студент должен на основании полученных знаний *самостоятельно* выполнить итоговую задачу – установить качественный и количественный состав объекта.

Получить у лаборанта итоговую задачу. Подготовить план качественного и количественного анализа объекта в зависимости от его характера (сплав, минерал, смесь солей), ознакомить с ним преподавателя. Провести анализ объекта и подготовить отчет о работе.

ПРИМЕРНАЯ ТЕМАТИКА СЕМИНАРСКИХ ЗАНЯТИЙ

Константы равновесий в растворах. Совмещенные равновесия

Системы гомогенные и гетерогенные, идеальные и реальные. Равновесия обратимые и необратимые. Концентрация активная, равновесная, общая (аналитическая). Коэффициент активности. Зависимость коэффициента активности от характера электролита, заряда ионов, общей солевой концентрации. Ионная сила раствора. Основные положения теории сильных электролитов Дебая и Хюккеля.

Закон действия масс. Константа равновесия. Факторы, влияющие на химическое равновесие: изменение концентрации реагирующих веществ (за счет реакции комплексообразования, образования слабодиссоциирующих и малорастворимых соединений, изменения степени окисления элементов, природы растворителя, ионной силы раствора, температуры).

Способы выражения константы равновесия для идеальных систем и для равновесий, сопровождающихся конкурирующими реакциями (K_T , K_K , K_Y). Коэффициент конкурирующих реакций. Вычисление равновесных концентраций компонентов системы в заданных условиях через коэффициенты конкурирующих реакций.

Кисотно-основные равновесия.

Современные представления о кислотах и основаниях

Кисотно-основные равновесия, их значение и области применения в аналитической химии.

Современные представления о кислотах и основаниях (теории Бренстеда-Лоури, Льюиса, Усановича, сольвосистем). Сопряженные кислоты и основания. Сильные и слабые кислоты и основания. Многопротонные кислоты и основания, амфотерные вещества. Константы диссоциации кислот и оснований.

Буферные растворы и гидролиз с позиции протолитической теории.

Влияние растворителей на силу кислот и оснований. Шкалы кислотности в различных растворителях. Автопротолиз, константа автопротолиза растворителя. Нивелирующий и дифференцирующий эффекты растворителя.

Вычисление рН в растворах сильных и слабых кислот и оснований, буферных смесей, амфолитов.

Гетерогенные равновесия

Значение равновесия «осадок-раствор» в анализе. Процессы, определяющие состояние равновесия в системе «осадок-раствор» малорастворимого электролита. Вывод правила произведения растворимости (ПР) на основе закона действия масс, понятие ПР, формулировка правила ПР. ПР термодинамическое, реальное, условное. Связь между ними; факторы, влияющие на их величины. Расчет растворимости по ПР и обратно.

Использование правила ПР для решения вопросов, важных для анализа: образование и растворение осадка с точки зрения правила ПР; перевод одних труднорастворимых соединений в другие; разделение ионов с помощью дробного осаждения (растворения), с помощью групповых реагентов (расчет рН осаждения гидроксидов, сульфидов, карбонатов);

Влияние различных факторов на растворимость осадков: одноименного иона, посторонних ионов (солевой эффект), рН, гидролиза, комплексообразования (конкурирующие реакции).

Гравиметрия

Сущность гравиметрического анализа. Точность, чувствительность, избирательность метода. Систематические ошибки в гравиметрии, причины их возникновения и способы устранения.

Осаждаемая и весовая (гравиметрическая) формы. Требования к ним.

Механизм образования кристаллических и аморфных осадков. Влияние растворимости осадков на этот процесс. Условия полного осаждения кристаллических и аморфных осадков (на примере осаждения сульфата бария и гидроксидов алюминия и железа).

Условия фильтрования, промывания кристаллических и аморфных осадков. Промывные жидкости, механизм их действия (влияние одноименного иона в случае кристаллических осадков, факторы устойчивости коллоидных частиц и способы их устранения).

Соосаждение в анализе. Виды соосаждения (адсорбция, окклюзия, изоморфизм), примеры использования в анализе. Соосаждение с осадком. Правило Хлопина. Органические соосаждатели. Способы предотвращения загрязнения осадков соосажденными примесями.

Вычисления в гравиметрическом анализе: расчет навески и количества осадителя; расчет результатов анализа; пересчет на сухое вещество, расчет гигроскопической влаги, внешней влаги, общей влаги.

Факторы пересчета, факторные навески; внесение поправок в результаты анализа; расчет потерь за счет растворимости осадков при осаждении и промывании.

Специальные методы осаждения: осаждение из гомогенных растворов (метод возникающих реагентов). Термогравиметрия.

Окислительно-восстановительные реакции

Электродный потенциал. Стандартный водородный электрод. Зависимость окислительно-восстановительного потенциала от концентрации: уравнение Нернста. Стандартный и формальный потенциалы. Окислительно-восстановительный потенциал и направление реакции.

Константы равновесия окислительно-восстановительных реакций.

Связь константы равновесия со стандартными потенциалами.

Скорость окислительно-восстановительных реакций.

Факторы, влияющие на окислительно-восстановительный потенциал:

- кислотно-основное взаимодействие;
- комплексообразование;
- образование малорастворимых соединений;
- ионная сила раствора;
- температура.

Использование окислительно-восстановительных реакций в анализе:

- разделение ионов;
- идентификация ионов;
- растворение пробы;
- титриметрический анализ.

Основные неорганические и органические окислители и восстановители, применяемые в анализе.

Комплексные соединения в аналитической химии

Важнейшие комплексные соединения, используемые в анализе. Области их применения.

Константы образования комплексных соединений (ступенчатые, общие). Функция образования, функция закомплексованности, степень образования комплекса.

Использование различной устойчивости комплексных соединений при разделении и определении ионов. Влияние комплексообразования на растворимость осадков.

Факторы, влияющие на устойчивость комплексных соединений. Понятие о жестких и мягких кислотах и основаниях.

Отрицательная роль комплексообразования в анализе. Способы разрушения комплексных соединений.

Хелатные соединения в анализе. Особенности их действия, строения и синтеза:

- а) хелатный эффект;
- б) способы образования циклов и условия их образования (полидентантность, стерический фактор);

Внутрикомплексные соединения как частный случай хелатных соединений; их строение и свойства.

Органические реагенты в аналитической химии

Использование органических реагентов в анализе для определения, разделения ионов, растворения осадков, повышения чувствительности и избирательности реакций, изменения кислотно-основных свойств, количественного определения веществ (примеры).

Механизмы действия органических реагентов:

- комплексообразование;
- солеобразование;
- окисление-восстановление;
- синтетические органические реагенты.

Достоинства органических веществ как аналитических реагентов, чем они обусловлены.

Теория действия органических реагентов:

- специфические группировки, влияние их взаимного расположения;

- функциональные аналитические группировки (ФАГ) и аналитико-активные группировки (ААГ), механизм их действия, примеры.

- гипотеза аналогий Кузнецова, ее использование для целенаправленного синтеза органических реагентов.

Титриметрический анализ

Общие вопросы

Сущность титриметрического метода анализа. Чувствительность, точность. Реакции, используемые в титриметрическом анализе и требования к ним.

Классификация методов в зависимости от реакции, лежащей в основе:

- кислотно-основное титрование;
- окислительно-восстановительное титрование;
- комплексометрическое титрование;
- осадительное титрование.

Эквивалентная масса. Вычисление эквивалентной массы определяемого вещества в различных методах титриметрического анализа.

Способы титриметрических определений:

- прямое;
- обратное;
- определение по замещению;
- косвенные методы анализа;
- реверсивное титрование.

Вычисление результатов анализа при использовании различных способов титрования.

Способы установления точки эквивалентности с помощью специфических индикаторов:

- кислотно-основных;
- окислительно-восстановительных;
- металлоиндикаторов;

Кривые титрования в различных видах титрования. Использование кривых титрования для выбора индикатора. Индикаторные ошибки титрования.

Метод кислотно-основного титрования

Сущность метода кислотно-основного титрования. Точка эквивалентности. Величина рН в точке эквивалентности (в зависимости от природы и концентраций реагирующих веществ).

Индикаторы кислотно-основного титрования. Теории индикаторов. Наиболее часто используемые кислотно-основные индикаторы.

- требования к индикаторам;
- теория индикаторов;
- интервал перехода индикаторов;
- показатель титрования.

Кривые титрования. Построение кривых титрования. Влияние величины константы кислотности или основности, концентраций кислот или оснований, природы растворителя и температуры на форму кривых титрования. Скачок титрования.

Выбор индикатора на основе кривых титрования.

Факторы, влияющие на вид кривой титрования (на величину скачка).

Кривые титрования сильных кислот сильными основаниями и наоборот.

Кривые титрования слабых кислот сильными основаниями.

Кривые титрования слабых оснований сильными кислотами.

Кривые титрования слабых кислот слабыми основаниями.

Титрование смеси кислот.

Построение кривых титрования.

Кислотно-основное титрование в неводных средах.

Кислотно-основные индикаторы. Показатель титрования и интервал перехода индикаторов.

Погрешности титрования при определении сильных и слабых кислот и оснований, смесей кислот, оснований.

Окислительно-восстановительное титрование

Кривые титрования по методу окисления-восстановления. Факторы, влияющие на форму кривых титрования: образование малорастворимых соединений, комплексообразование, концентрация ионов водорода, ионная сила раствора, температура. Характеристика отдельных методов: перманганато-, бихромато-, иодометрия и др.

Индикаторы окислительно-восстановительного титрования. Окислительно-восстановительные индикаторы. Погрешности титрования и способы их устранения.

Методы предварительного окисления-восстановления.

Осадительное титрование

Принцип метода. Требования к реакциям, применяемым в методе осаждения.

Расчет эквивалентных масс, результатов анализа в различных методах осаждения.

Расчет кривых титрования и индикаторных ошибок в методе осаждения. Факторы, влияющие на точность титрования и величину скачка на кривой титрования.

Принципы подбора индикатора в методе осаждения:

- условия применимости индикатора (выпадение осадка индикатора после определяемого иона; определяемый ион к началу выпадения осадка индикатора должен быть практически полностью осажден); расчет остаточной концентрации определяемого иона к моменту начала образования осадка индикатора.

- расчет концентрации индикатора, необходимой для образования осадка индикатора в пределах скачка на кривой титрования.

Механизм действия адсорбционных индикаторов. Условия применимости адсорбционных индикаторов в зависимости от процессов адсорбции, происходящих в системе, и рН раствора.

Методы аргентометрии (методы Мора, Фольгарда, Фаянса). Преимущества и недостатки каждого метода. Условия титрования. Возможности определения галогенид-ионов в каждом из методов.

Меркуро- и меркуриметрия. Условия титрования. Установление концентрации рабочих растворов и определение галогенид-ионов.

Роданометрия.

Комплексометрическое титрование

Принцип метода. Требования к реакциям, применяемым в методе.

Неорганические и органические реагенты в комплексометрии.

Использование аминополикарбонновых кислот в комплексометрии. Комплексонометрия, хелатометрия.

Способы комплексонометрического титрования: прямое, обратное, вытеснительное, косвенное.

Индикаторы комплексонометрического титрования.

Металлохромные индикаторы и требования, предъявляемые к ним. Важнейшие универсальные и специфические индикаторы.

Селективность титрования и способы ее повышения.

Примеры практического применения комплексонометрического титрования.

Кривые комплексонометрического титрования.

Способы определения конечной точки титрования. Погрешности титрования.

Методы разделения и концентрирования

Основные методы разделения и концентрирования, их выбор и оценка, общие принципы. Групповое и индивидуальное концентрирование (разделение). Отделение матрицы, отделение микрокомпонентов.

Разделение и концентрирование с использованием осаждения и соосаждения.

Реагенты-осадители общего назначения: гидроксиды, карбонаты, сульфиды, фосфаты, галогениды, сульфаты, хроматы, оксалаты и другие.

Реагенты групповые, избирательные, специфичные.

Разделение катионов на группы сульфидным, кислотнo-щелочным и аммиачно-фосфатным методами. Групповые реагенты для разделения и последующего обнаружения анионов.

Осаждение как метод концентрирования. Концентрирование методом соосаждения на неорганических и органических коллекторах.

Экстракция как метод разделения и концентрирования веществ. Абсолютное и относительное концентрирование.

Хроматографические методы разделения. Бумажная и тонкослойная хроматография.

Другие методы разделения: ректификация, зонная плавка, мембранные методы.

ЛИТЕРАТУРА

1. Основы аналитической химии: В 2 кн./ под ред. Ю.А.Золотова. М.: Высш. шк., 1996.
2. Васильев В.П. Аналитическая химия: В 2 ч. М.: Высш. шк., 1989.
3. Алексеев В.Н. Курс качественного химического полумикроанализа. М.: Химия, 1973. – 584 с.
4. Алексеев В.Н. Количественный анализ. М.: Химия, 1972. – 504 с.
5. Пилипенко А.Т., Пятницкий И.В. Аналитическая химия: В 2 кн. М.: Химия, 1990.
6. Янсон Э.Ю. Теоретические основы аналитической химии: Учеб. пособие. М.: Высш. шк., 1987. – 261 с.
7. Скуг Д., Уэст Д. Основы аналитической химии: В 2 т. М.: Мир, 1979. Т.1-2.
8. Фритц Дж., Шенк Г. Количественный анализ. М.: Мир, 1978. – 557 с.
9. Петерс Д., Хайес Дж., Хифтье Г. Химическое разделение и измерение: теория и практика аналитической химии: В 2 кн. М.: Химия, 1978. Кн. 1.2.
10. Хольцбежер З. и др. Органические реагенты в неорганическом анализе. М.: Мир. 1979. – 752 с.

Учебное издание

Трифонова Анна Николаевна
Мельситова Инна Владимировна

КАЧЕСТВЕННЫЙ И КОЛИЧЕСТВЕННЫЙ АНАЛИЗ.
ЛАБОРАТОРНЫЙ ПРАКТИКУМ
Учебно-методическое пособие
для студентов химического факультета

Ответственный за выпуск *Т. Е. Янчук*

Подписано в печать 05.04.2011. Формат 60×84 1/16. Бумага офсетная.
Ризография. Усл. печ. л. 6,9. Уч.-изд. л. 6,97.
Тираж 250 экз. Заказ 163.

Республиканское унитарное предприятие
«Издательский центр Белорусского государственного университета».
ЛИ № 02330/0494361 от 16.03.2009.
Ул. Красноармейская, 6, 220030, Минск.

Отпечатано с оригинала-макета заказчика
в республиканском унитарном предприятии
«Издательский центр Белорусского государственного университета».
ЛП № 02330/0494178 от 03.04.2009.
Ул. Красноармейская, 6, 220030, Минск.