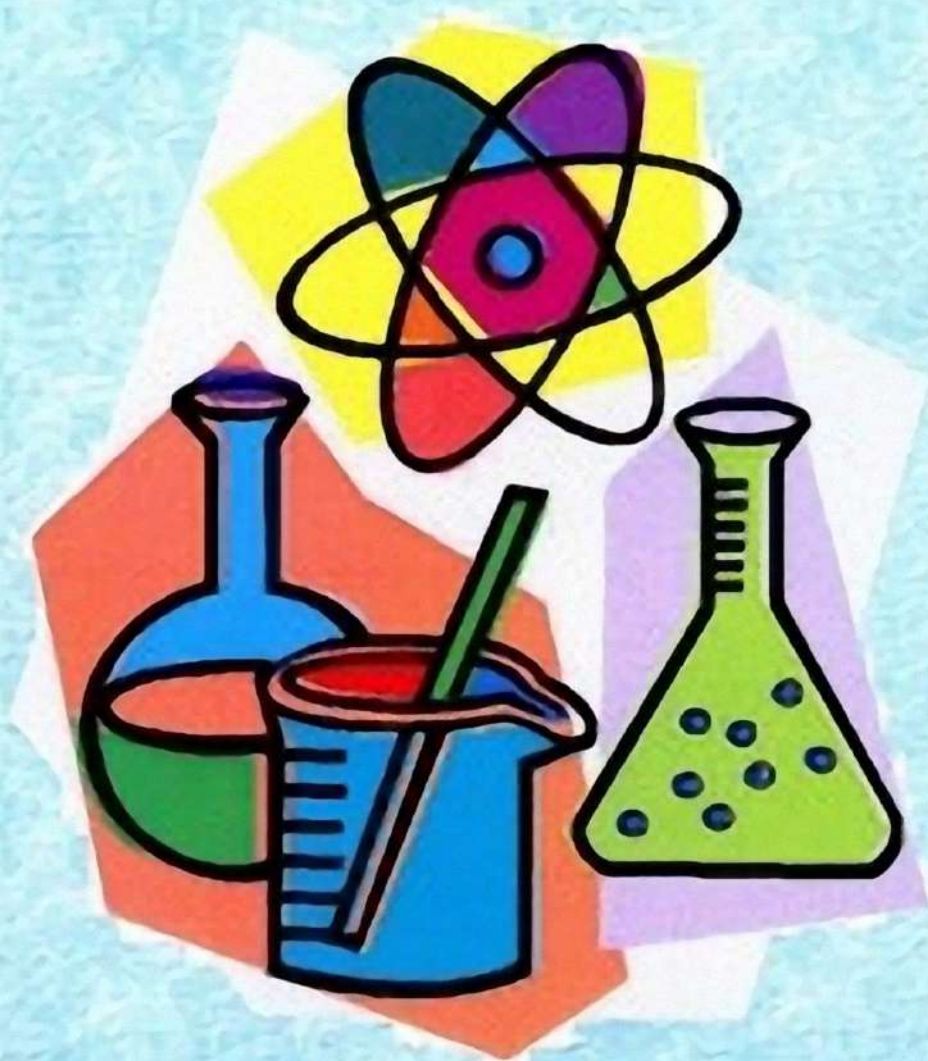


Н. В. ЖУКОВА, О. В. ПОЗДНЯКОВА

АНАЛИТИЧЕСКАЯ ХИМИЯ

ЛАБОРАТОРНЫЙ ПРАКТИКУМ



МИНИСТЕРСТВО ОБРАЗОВАНИЯ И НАУКИ РОССИЙСКОЙ ФЕДЕРАЦИИ
ФЕДЕРАЛЬНОЕ ГОСУДАРСТВЕННОЕ БЮДЖЕТНОЕ ОБРАЗОВАТЕЛЬНОЕ
УЧРЕЖДЕНИЕ ВЫСШЕГО ПРОФЕССИОНАЛЬНОГО ОБРАЗОВАНИЯ
«МОРДОВСКИЙ ГОСУДАРСТВЕННЫЙ ПЕДАГОГИЧЕСКИЙ
ИНСТИТУТ ИМ. М. Е. ВСЕВЬЕВА»

Н. В. ЖУКОВА, О. В. ПОЗДНЯКОВА

АНАЛИТИЧЕСКАЯ ХИМИЯ

ЛАБОРАТОРНЫЙ ПРАКТИКУМ

САРАНСК 2015

УДК 543 (076)
ББК 24.4я73
Ж 86

Рецензенты:

кафедра общей и неорганической химии Мордовского государственного университета имени Н. П. Огарева (зав. кафедрой, канд. хим. наук, профессор **Зюзина Л. Ф.**);

М. В. Лабутина, канд. биол. наук, доцент кафедры биологии, географии и методики обучения Мордовского государственного педагогического института имени М. Е. Евсевьева

Лабораторный практикум «Аналитическая химия» подготовлен в рамках проекта 2.2.2. Решение комплексных проблем в области биологии, экологии, химии, физиологии, спортивной медицины на базе НОЦ и НИЛ Программы стратегического развития МордГПИ на 2012–2016 гг.

Печатается по решению научно-методического совета
Мордовского государственного педагогического института имени М. Е. Евсевьева

Жукова, Н. В.

Ж 86

Аналитическая химия : лабораторный практикум / Н. В. Жукова, О. В. Позднякова ; Мордов. гос. пед. ин-т. – Саранск, 2015. – 155 с.

Настоящее учебное издание представляет собой лабораторный практикум по дисциплине «Аналитическая химия», изучаемой на естественно-технологическом факультете педагогического института. Учебное издание составлено в соответствии с требованиями федеральных государственных образовательных стандартов высшего профессионального образования.

Предназначено для студентов-бакалавров, обучающихся по направлению подготовки Педагогическое образование, профилю подготовки Биология / Химия.

УДК 543 (076)
ББК 24.4я73

© ФГБОУ ВПО «Мордовский
государственный педагогический
институт имени М. Е. Евсевьева», 2015
© Жукова Н. В., Позднякова О. В., 2015

ПРЕДИСЛОВИЕ

Настоящее учебно-методическое издание представляет собой лабораторный практикум по дисциплине «Аналитическая химия». Весь материал разбит на три главы, каждая из которых имеет комплекс вопросов и заданий для самостоятельной работы студентов.

Прежде чем приступать к работе в химической лаборатории, студент должен иметь представление об общих правилах работы в ней и правилах техники безопасности, знать меры предупреждения и предотвращения несчастных случаев, уметь оказывать первую помощь себе и окружающим. В связи с этим первая глава предлагаемого практикума посвящена описанию приборов, приемов ведения лабораторных работ и технике безопасности.

Вторая глава представляет собой описание методик лабораторных работ, которые необходимо выполнить студентам в рамках изучения раздела аналитической химии «Качественный анализ». Третья глава содержит описание лабораторных работ по разделу аналитической химии «Количественный анализ». Каждый раздел практикума имеет ряд упражнений для самостоятельной работы студента. Кроме того, в конце каждой лабораторной работы имеются вопросы для закрепления материала изучаемой темы.

Помимо этого, в лабораторном практикуме имеется ряд приложений, в которых даются константы, необходимые для расчетов при проведении и оформлении лабораторных работ.

Данный лабораторный практикум предназначен для студентов, обучающихся по направлению подготовки Педагогическое образование профилю подготовки Биология / Химия. Кроме того, его можно использовать на факультативных занятиях по химии в средних общеобразовательных школах.

Часть I
ПРИБОРЫ, МАТЕРИАЛЫ, ОБЩИЕ ПРИЕМЫ
ПРОВЕДЕНИЯ ЛАБОРАТОРНЫХ РАБОТ,
ТЕХНИКА БЕЗОПАСНОСТИ

1.1 ПРАВИЛА ТЕХНИКИ БЕЗОПАСНОСТИ ПРИ РАБОТЕ
В ЛАБОРАТОРИИ

Любой химик (особенно начинающий) должен отдавать себе отчет в том, что *химическая лаборатория – место повышенной опасности*. Приступая к работе в химической лаборатории, в первую очередь необходимо твердо усвоить общие правила работы в ней и правила техники безопасности, знать меры предупреждения и предотвращения несчастных случаев, уметь оказывать первую помощь себе и окружающим. Необходимо помнить, что несоблюдение методик, непродуманное использование химической аппаратуры и лабораторной посуды, поспешность в выполнении работы могут привести к неудачам при проведении синтезов и даже к несчастным случаям.

Общие правила работы в лаборатории:

1. Выполнение лабораторных работ связано с использованием разнообразного оборудования, химических реактивов, химической посуды, которые при неумелом обращении способны нанести травмы и отравления. *Поэтому работающие обязаны строго соблюдать правила техники безопасности и внутреннего распорядка.*

2. Для успешной работы и лучшего усвоения темы необходима предварительная подготовка к лабораторной работе. *Перед каждым занятием студент должен проработать по учебникам, пособиям или лекциям теоретический материал, относящийся к теме лабораторной работы, а также выполнить самостоятельную работу по заданию преподавателя.*

3. Не разрешается входить в лабораторию в верхней одежде и категорически запрещается принимать пищу.

4. Для работы в лаборатории студенту отводится постоянное рабочее место, которое следует содержать в чистоте и порядке, так как грязь нередко бывает причиной искажения результатов опытов.

5. Не следует загромождать рабочий стол посторонними вещами. На рабочем столе должны находиться только необходимое оборудование, посуда и лабораторный журнал.

6. Записи всех проведенных опытов, полученных экспериментальных результатов производят в специальном *лабораторном журнале*, на обложке которого должны быть написаны фамилия студента, его инициалы, номер группы и название предмета.

7. По окончании работы следует тщательно вымыть посуду, выключить электроприборы, проверить, закрыт ли водопроводный кран, вытереть влажной тряпкой поверхность стола и вымыть руки.

Лабораторный журнал:

1. Записи в журнале производят только чернилами, лаконично, аккуратно и *обязательно непосредственно после проведения опыта.*

2. Не разрешается вести записи, расчеты на черновиках, так как они могут потеряться, и кроме того, необходимо учиться составлять отчеты по проведенной работе

3. Можно рекомендовать следующую схему записи:

- дата и название выполняемой лабораторной работы;
- название каждого опыта и его номер;
- наблюдения, уравнения реакций, схема прибора, расчеты, таблицы, графики;
- запись каждого опыта необходимо завершать соответствующим *выводом.*

Реактивы и правила обращения с реактивами:

1. По степени чистоты реактивы делятся на технические (техн.), чистые (ч.), чистые для анализа (ч.д.а.), химически чистые (х.ч.).

2. Необходимые для работы реактивы выставляются на рабочий стол или на полки рабочего стола. *Концентрированные кислоты, а также растворы вредных и неприятно пахнущих веществ хранятся в вытяжном шкафу.* Часть реактивов для общего пользования может находиться на специальных полках или на общем столе.

3. Реактивы общего пользования, в том числе реактивы, хранящиеся в вытяжном шкафу, не следует уносить к себе на рабочее место.

4. ***Не следует пользоваться реактивом, не снабженным этикеткой!***

5. Для проведения опыта нужно брать указанное в руководстве количество реактива. Если не указано количество реактива, то берут возможно меньшее количество.

6. Сухие реактивы отбирают шпателем, жидкие – пипетками. При отборе жидкого реактива из склянки следует ее держать так, чтобы этикетка была сверху.

7. Излишек реактива *ни в коем случае нельзя вливать (высыпать) обратно в сосуд, из которого он был взят.* Его надо сдавать лаборанту или студенту, которому он нужен.

8. Нельзя брать одной и той же пипеткой или шпателем разные реактивы, во избежание их загрязнения.

Меры предосторожности при работе в лаборатории:

1. К проведению опыта следует приступать после внимательного ознакомления с его содержанием и уяснения техники его выполнения.

2. Опыты с *ядовитыми и неприятно пахнущими* веществами следует проводить в вытяжном шкафу.

3. Опыты с *легковоспламеняющимися* веществами необходимо проводить вдали от огня и нагревательных приборов.

4. При разбавлении концентрированных кислот, особенно серной, следует вливать небольшими порциями **кислоту в воду**, а не наоборот.

5. Не следует наклоняться над нагреваемой жидкостью или сплавляемыми веществами, во избежание попадания брызг на лицо.

6. Не следует нагревать дно пробирки во избежание выброса содержимого. *Отверстие пробирки должно быть направлено в сторону, противоположную от себя и окружающих.*

7. При определении выделяющегося газа по запаху нужно легким взмахом кисти направлять струю его к себе и осторожно вдохнуть.

8. В случае воспламенения горючих веществ следует засыпать пламя песком или накрыть кошмой (одеялом, куском ткани), но не следует пользоваться водой.

9. Концентрированные кислоты и щелочи ни в коем случае не выливать в раковину, а сливать в специальные склянки. Бумагу и другие твердые отходы следует бросать в урны.

10. Остатки *щелочных металлов* следует сдавать лаборанту и ни в коем случае **не бросать в раковину или в урну.**

Оказание первой помощи:

1. При всех несчастных случаях следует немедленно обратиться к преподавателю и лаборанту.

2. При попадании на кожу *концентрированных кислот* следует тотчас же смыть ее большим количеством воды из крана, а затем обработать пораженный участок 2%-м раствором пищевой соды.

3. При попадании на кожу *щелочи* нужно тщательно промыть водой до прекращения ощущения скользкости, а затем – 2%-м раствором уксусной кислоты.

4. При термических ожогах на пораженный участок накладывают повязку, пропитанную 2%-м раствором перманганата калия или 3%-м раствором танина.

5. При отравлении хлором, бромом, сероводородом, окисью углерода необходимо вывести пострадавшего на воздух.

Методические рекомендации студентам при выполнении лабораторного практикума по аналитической химии

В ходе лабораторной работы у студентов формируются умения наблюдать, сравнивать, сопоставлять, анализировать, делать выводы и обобщения, самостоятельно вести исследования, оформлять результаты. Лабораторные работы проводятся в химической лаборатории с необходимым набором посуды и оборудования.

Лабораторные работы по аналитической химии в зависимости от задания студенты могут выполнять: в микрогруппах (по 2 человека) – частные реакции по качественному анализу или индивидуально – контрольный анализ. По окончании работы студенты оформляют отчет по лабораторной работе и сдают индивидуально этот отчет.

Перед началом работы студенты получают допуск у преподавателя к выполнению работы, предоставляя схему хода анализа, проводят подготовку химической посуды и реактивов для анализа. При выполнении частных реакций

студенты отмечают аналитический сигнал, фиксируют его у себя в лабораторной тетради, проверяют, если это необходимо, растворимость веществ в различных растворителях. После выполнения опытов частных реакций студенты получают индивидуальное практическое задание на анализ катионов, анионов, анализ смеси или твердого вещества. При выполнении работ по аналитической химии студенты ведут рабочие записи результатов опытов, оформляет расчеты и отчеты, сравнивают полученные данные с образцом. По окончании работы студенты приводят в порядок рабочее место, моют посуду.

После оформления отчета по лабораторной работе (качественный анализ) студенты индивидуально защищают работу. Отчет сдают согласно плану:

- 1) характеристика группы;
- 2) специфические реакции открытия ионов с уравнениями реакций;
- 3) вопросы после лабораторной работы.

1.2 ЛАБОРАТОРНАЯ ХИМИЧЕСКАЯ ПОСУДА

Применяемая в лабораториях химическая посуда может быть разделена на ряд групп. По назначению посуду можно разделить на посуду *общего назначения*, *специального назначения* и *мерную*. По материалу – на посуду из *простого стекла*, *специального стекла*, из *кварца*.

К группе *общего назначения* относятся те предметы, которые всегда должны быть в лаборатории и без которых нельзя провести большинство работ. Такими являются: пробирки, воронки простые и делительные, стаканы, плоскодонные колбы, кристаллизаторы, конические колбы (Эрленмейера), колбы Бунзена, холодильники, реторты, колбы для дистиллированной воды, тройники, краны.

К группе *специального назначения* относятся те предметы, которые употребляются для одной какой-либо цели, например: аппарат Киппа, аппарат Сокслета, прибор Кьельдаля, дефлегматоры, склянки Вульфа, склянки Тищенко, пикнометры, ареометры, склянки Дрекслея, кали-аппараты, прибор для определения двуокси углерода, круглодонные колбы, специальные холодильники, прибор для определения молекулярного веса, приборы для определения температуры плавления и кипения и др.

К *мерной* посуде относятся: мерные цилиндры и мензурки, пипетки, бюретки и мерные колбы.

Для начала предлагаем ознакомиться с основными видами химической посуды.

Шлифованные соединения

Основная масса стеклянной лабораторной посуды представлена предметами, имеющими стандартные шлифы. Существует несколько основных типов шлифованных соединений, отличающихся по форме (конические, сферические, цилиндрические). Наиболее распространенными являются конические шлифованные соединения (рис. 1). Шлифованный снаружи конус носит название

«кern», а соответствующая ему шлифованная изнутри коническая трубка – «муфта». Шлифы обозначаются по диаметру нижнего основания, причем в обозначении указывается только его целочисленная часть. Наиболее часто встречаются шлифованные соединения с диаметрами 10, 14, 19 и 29 мм.

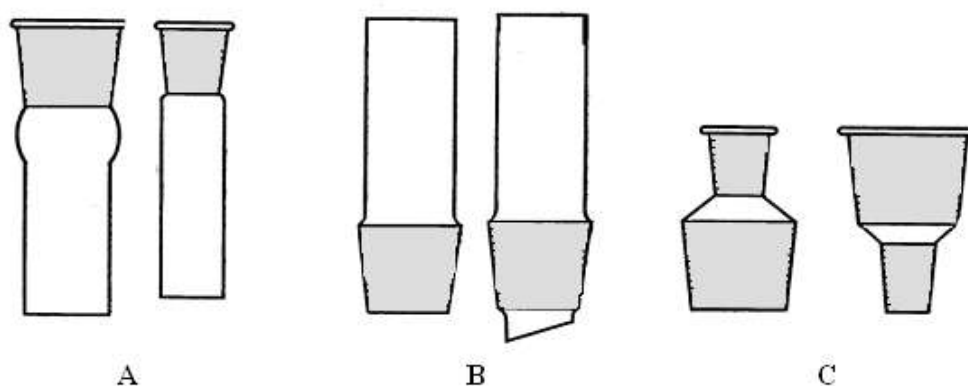


Рис. 1. Стандартные конусные шлифованные соединения:
А – муфты; В – керны; С – шлифованные переходы

Стеклянная посуда

Лабораторные стаканы (рис. 2) отличаются от привычных бытовых в первую очередь наличием носика. Они могут быть изготовлены из различных материалов (стекло, фарфор, полипропилен) и предназначены для различных целей. *Полипропиленовые* стаканы используют для взвешивания инертных по отношению к насыщенным углеводородам веществ и для процедур, не требующих нагревания или охлаждения. *Стеклянные* стаканы (в особенности термостойкие) используются также и для проведения химических реакций, перекристаллизации веществ. Приготовление растворов, сопровождающееся сильным нагревом (разбавление сильных кислот, растворение щелочей, приготовление хромпика), удобно проводить в термостойких *фарфоровых* стаканах.

Колбы (рис. 2) в зависимости от назначения отличаются формой, объемом, наличием шлифов, количеством горл и отводов, а также типом и толщиной стекла, из которого изготовлены. Универсальными для проведения реакций являются двух- и трехгорлые круглодонные колбы из термостойкого стекла. В таких колбах можно проводить реакции любого типа при перемешивании, нагревании и сильном охлаждении. Шлифованные горла колб используют для установки холодильников, капельных воронок, термометров и различных специальных насадок. Плоскодонные колбы также можно использовать для проведения реакций, но чаще их применяют для хранения веществ и растворов. Конические колбы с отводом (колбы Бунзена) выполнены из толстого стекла и предназначены для фильтрования под уменьшенным давлением.

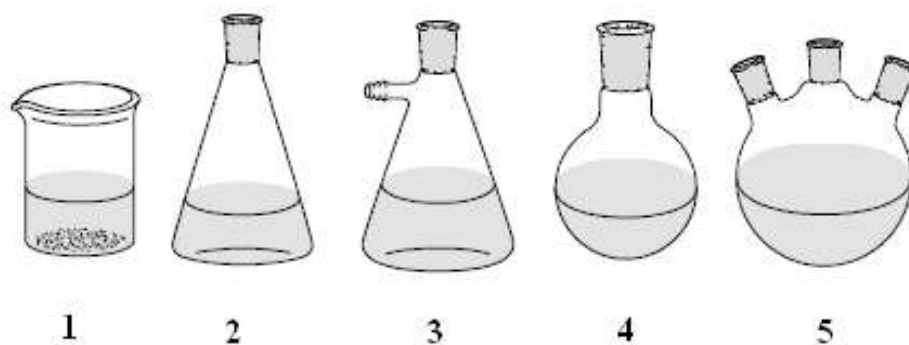


Рис. 2. Стаканы и колбы: **1** – лабораторный стакан; **2** – колба коническая (Эрленмейера); **3** – колба коническая с отводом (Бунзена); **4** – колба круглодонная; **5** – колба круглодонная трехгорлая

Воронки – это большая группа разнообразных по своему устройству и назначению предметов.

Так, для переливания жидкостей и фильтрования при атмосферном давлении применяются *конические химические воронки* (рис. 3). При использовании последних для фильтрования необходим также складчатый фильтр из кружка фильтровальной бумаги. За счет складок бумага не прилегает плотно к поверхности воронки, что и обеспечивает фильтрование через нее.



Рис. 3. Химические воронки: **1** – коническая; **2** – Бюхнера; **3** – Шотта

Для отделения кристаллических продуктов обычно применяют фильтрование под вакуумом. При этом используют изготовленные из фарфора воронки с плоским дырчатым дном (воронки Бюхнера), а также воронки с вплавленной пластинкой из пористого стекла (воронки Шотта) (рис. 5).

Капельные воронки (рис. 4) используются для приливания жидкости к реакционной смеси и представляют собой цилиндрические или конические емкости с муфтой сверху, а также краном и керном снизу. Перед работой с капельной воронкой шлиф стеклянного крана необходимо слегка смазать вакуумной смазкой и обязательно проверить, не протекает ли кран в закрытом положении.

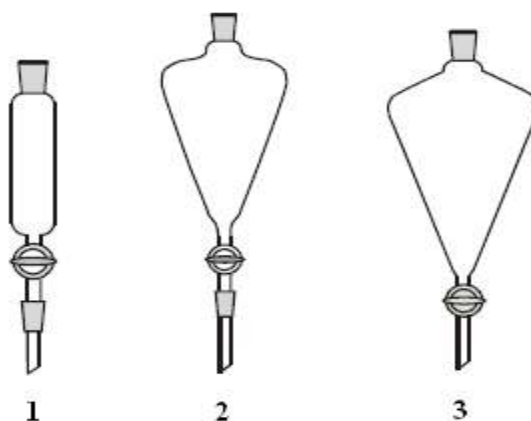


Рис. 4. Капельные и делительные воронки: **1, 2** – капельные воронки; **3** – делительная воронка

Делительные воронки (рис. 4) конструктивно отличаются от простых капельных воронок тем, что обычно имеют коническую форму и не имеют нижнего керна. Эти воронки служат для разделения двух несмешивающихся жидкостей и комплектуются пластиковыми пробками.

Фарфоровая посуда

Фарфоровая посуда (рис. 5) широко используется в лаборатории. В отличие от стеклянной она более прочная и термостойкая. Так, для выпаривания негорючих водных растворов используют фарфоровые чашки, для прокаливания веществ – бюксы, для измельчения различных соединений – фарфоровые ступки.

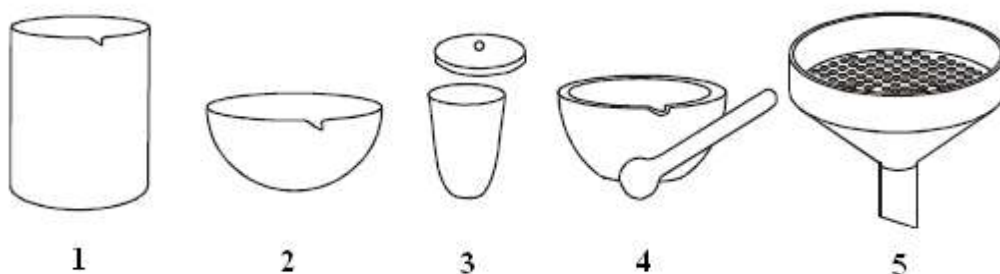


Рис. 5. Фарфоровая посуда: **1** – стакан; **2** – чашка для выпаривания; **3** – бюкс; **4** – ступка с пестиком; **5** – воронка Бюхнера

Мерная посуда

Мерная посуда предназначена для определения объема жидкостей. В практике количественного титриметрического анализа используют мерные колбы, пипетки, бюретки, конические колбы для титрования, маленькие воронки для наливания раствора в бюретку, капельные пипетки, стаканы, мерные цилиндры, мензурки, стеклянные бюксы или часовые стекла для взвешивания навески.

В Международной системе единиц (СИ) в качестве единиц измеряемого объема принят кубический метр (м^3) и его дольные части: кубический дециметр ($1 \text{ дм}^3 = 0,01 \text{ м}^3$), кубический сантиметр ($1 \text{ см}^3 = 0,001 \text{ м}^3$). Объем и вместимость

измеряют также в литрах (л) и его долях – миллилитрах. 1 мл – 0,001 л; 1 л = 1,000028 дм³; 1 мл = 1,000028 см³.

Для точного измерения объемов растворов в титриметрии применяют специальную мерную посуду: бюретки, пипетки и мерные колбы (рис. 6). Для приблизительного измерения объема растворов применяют цилиндры.

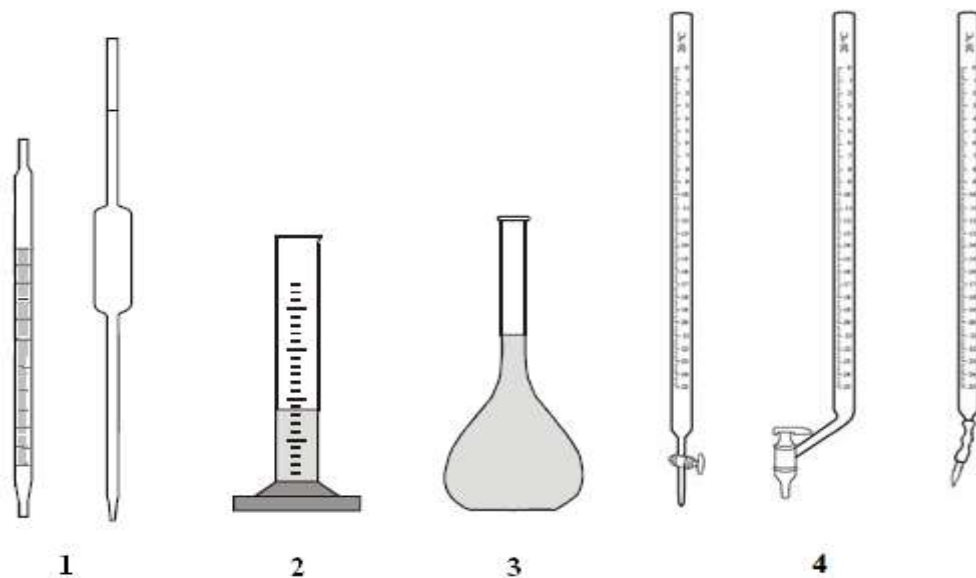


Рис. 6. Мерная посуда: 1 – пипетки; 2 – мерный цилиндр; 3 – мерная колба; 4 – бюретки

Мерные колбы – плоскодонные круглые колбы с длинным узким горлышком, на которое нанесена круговая метка. До этой метки колбу заполняют жидкостью. На колбе указана вместимость (в см³) и температура, при которой проведена градуировка. Обычно мерные колбы калибруют на вливание. Колбы бывают различной вместимости: 25, 50, 100, 200, 250, 500, 1000, 2000 см³.

Бюретки представляют собой длинные узкие стеклянные трубки, калиброванные по длине на кубические сантиметры и их десятые доли с нулевым делением вверху (рис. 6.4). Нижняя часть бюретки заканчивается суженным концом, на котором имеется пришлифованный кран или при помощи резиновой трубки присоединена оттянутая в капилляр стеклянная трубка (8.1). Резиновую трубку закрепляют металлическим зажимом или вставляют стеклянный шарик.

Пипетки применяют для точного отбора определенного объема жидкости и перенесения из одного сосуда в другой, например, из мерной колбы в колбу для титрования. Пипетки представляют собой длинные узкие стеклянные трубки с оттянутым концом (рис. 6.1). Одни пипетки имеют расширение в средней части и одну кольцевую метку, ограничивающую определенный объем (5, 10, 15, 20, 25, 50 см³). Другие – имеют цилиндрическую форму, по всей длине пипетки нанесены деления, указывающие вместимость в долях кубического сантиметра (1, 2, 5, 10 см³).

1.3 ЛАБОРАТОРНЫЕ ОПЕРАЦИИ

Ниже будут рассмотрены основные лабораторные операции и конкретные приборы, необходимые для их проведения.

1.3.1 Приготовление растворов

Растворы определенной концентрации готовят, используя *мерные колбы* (рис. 7). Они имеют узкое горло с одной или несколькими метками, означающими границу отмеряемого объема. Вместимость мерных колб колеблется от 5 мл до 2 л. На каждой колбе указана вместимость (в мл) и температура, при которой проводилась ее калибровка, обычно это 20°C.

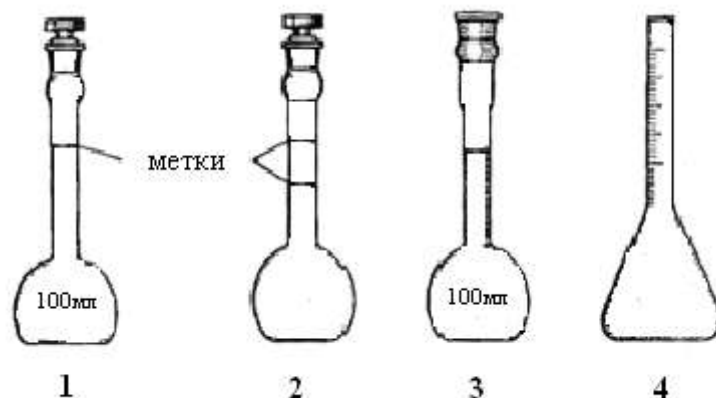


Рис. 7. Мерные колбы: 1 – с пробкой; 2 – Штоманна; 3 – Кольрауша; 4 – с градуированным горлом

Мерные колбы

Мерные колбы калибруются на вливание, т. е. объем жидкости до метки соответствует вместимости колбы. Смачивание стенок и растекание жидкости по внутренней поверхности колбы не играют никакой роли. Выпускаются мерные колбы и на выливание. Такие колбы (колбы Штоманна) имеют на горле две кольцевые отметки, так как объем вылитой жидкости будет несколько меньше отмеренной. Мерные колбы могут иметь пришлифованные стеклянные пробки, а также резиновые, фторопластовые или полиэтиленовые пробки.

Приготовление раствора

Для приготовления раствора нужной концентрации в мерную колбу сначала насыпают или наливают через воронку растворяемое вещество, а затем наполняют колбу до половины растворителем и осторожно встряхивают круговыми движениями, придерживая ее рукой за дно. Перемешивание продолжают до полного растворения вещества. После этого колбу оставляют на 5–10 минут для выравнивания ее температуры с температурой окружающей среды, затем добавляют растворитель, не доводя до метки на 5–10 мм, и высушивают горло над меткой свернутым в трубочку куском фильтровальной бумаги. Наконец доливают растворитель по каплям до метки, стараясь не замочить внутреннюю часть горла. Наполненную колбу закрывают пробкой и осторожно перемешивают содержимое, переворачивая колбу; при этом держать ее следует двумя руками: левой за основание, а правой – за горло с пробкой.

Для приготовления растворов твердых веществ строго определенной концентрации применяют мерные колбы Кольрауша с расширенной верхней ча-

стью горла. В такую мерную колбу через воронку с короткой трубкой удобно насыпать измельченное в ступке твердое вещество.

Колба с градуированным горлом удобна для приготовления растворов двух жидкостей с точно известными объемами, когда надо измерить уменьшение или увеличение общего объема смеси жидкостей после их растворения.

1.3.2 Работа с мерной посудой

Работа с бюреткой

Бюретки в аналитической химии используются для титрования. Прежде чем приступить к операции титрования, бюретку необходимо должным образом подготовить. Прежде всего ее промывают дистиллированной водой, а затем рабочим раствором. Объем капли жидкости, вытекаемой из бюретки, зависит от диаметра капилляра и составляет обычно $0,02\text{--}0,05\text{ см}^3$. В нижней части бюретки с раствором не должно оставаться пузырьков воздуха, так как нельзя точно учесть их объем и объем жидкости, затраченный на титрование, что приводит к возникновению погрешностей анализа. Если бюретка с наконечником, то для удаления пузырьков воздуха наконечник поднимают под небольшим углом открыв зажим (или оттянув трубку в месте шарика), выгоняют воздушные пузырьки сливанием раствора (рис. 8.2).

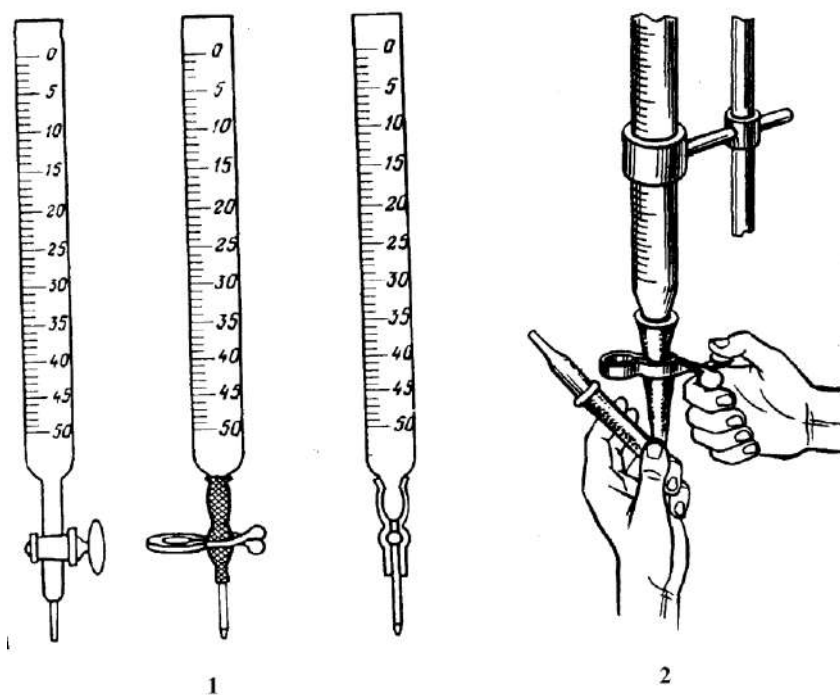


Рис. 8. Работа с бюреткой: 1 – виды наконечников бюретки; 2 – удаление воздуха из кончика бюретки

Работа с пипеткой

Пипетки рассчитаны на выливание. Хранят пипетки в специальном штативе (рис. 9).

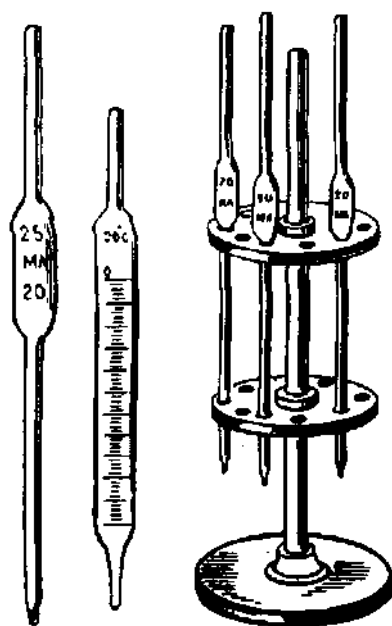


Рис. 9. Штатив с пипетками

Перед употреблением чистые пипетки ополаскивают раствором, которым будут ее наполнять. Пипетки рекомендуются заполнять с помощью специальных резиновых груш. Когда уровень жидкости поднимается выше черты, быстро закрывают верхнее отверстие указательным пальцем правой руки и вынимают пипетку из раствора. Затем лишний раствор осторожно выпускают до тех пор, пока нижний край мениска не совпадает с чертой, нанесенной на пипетку. В тот момент, когда мениск коснется черты, палец плотно прижимают к верхнему отверстию пипетки и останавливают вытекание жидкости (рис. 10).

Наполненную пипетку переносят в колбу для титрования или другой заранее приготовленный сосуд, держа ее почти вертикально. Открыв верхнее отверстие, дают жидкости вытечь. Выпустив жидкость из пипетки, последнюю каплю удаляют прикосновением кончика пипетки к стенке сосуда в течение нескольких секунд (рис. 10).

Не следует ни в коем случае выдувать или вытряхивать последние капли жидкости из пипетки. При калибровке пипетки метку наносят с учетом того, что при свободном истечении жидкости немного ее остается на стенках.

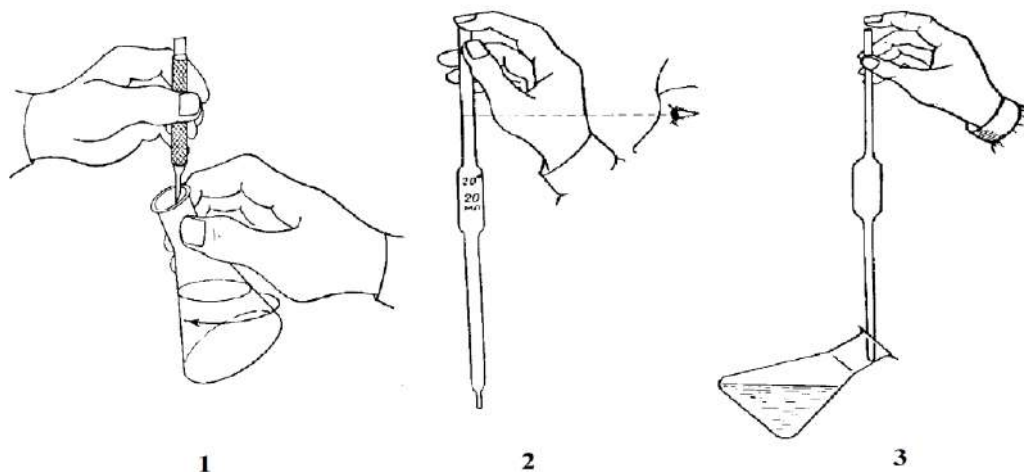


Рис. 10. Работа с пипеткой: 1 – положение рук при пипетировании; 2 – положение пипетки при установке мениска на уровне метки; 3 – выливание раствора из пипетки

Для не очень точных объемных измерений применяют цилиндры, мензурки, мерные пробирки. Они имеют невысокую точность градуировки и их используют для отмеривания вспомогательных реактивов, объемы которых не учитывают при вычислениях. Например, если для пипеток погрешность в измерении объема не превышает $0,02-0,03 \text{ см}^3$, то для мерных цилиндров она достигает $0,2-0,3 \text{ см}^3$.

Калибровка посуды

Точность измерительных сосудов проверяют (калибруют) по массе вмещаемой до метки или выливаемой из них дистиллированной воды. Для определения *вместимости мерной колбы* ее (чистоту и сухую) взвешивают на технических весах с точностью до 0,01 г. Колбу наполняют до метки дистиллированной водой определенной температуры и снова взвешивают на тех же весах. Определение повторяют три раза, находят среднюю массу воды. Полученное значение массы делят на ее плотность при данной температуре и вычисляют объем мерной колбы.

Проверка вместимости пипетки. Чистую пипетку наполняют точно до метки дистиллированной водой и полностью выливают ее во взвешенный на аналитических весах бюкс. Бюкс с водой закрывают крышкой и вновь взвешивают. По разнице находят массу воды (определение проводят трижды). Объем пипетки находят, как и при определении вместимости мерной колбы.

Калибровка бюретки. Проверка вместимости бюретки аналогична проверке объема пипетки. Но объем бюретки проверяют не весь сразу, а последовательным взвешиванием в бюксе с крышкой объемов от 0 до 5 см³, от 0 до 10 см³ и так далее до 25 см³ или 50 см³. Взвешивание ведут с точностью до 0,001 г. Находят соответствующие массам объемы, составляют таблицу поправок, если наблюдаются отклонения от номинала. Полученной таблицей пользуются при работе с данной бюреткой.

1.3.3 Титрование

Титрование – это простой, относительно быстрый, универсальный и точный метод определения концентрации раствора, используемый в титриметрии.

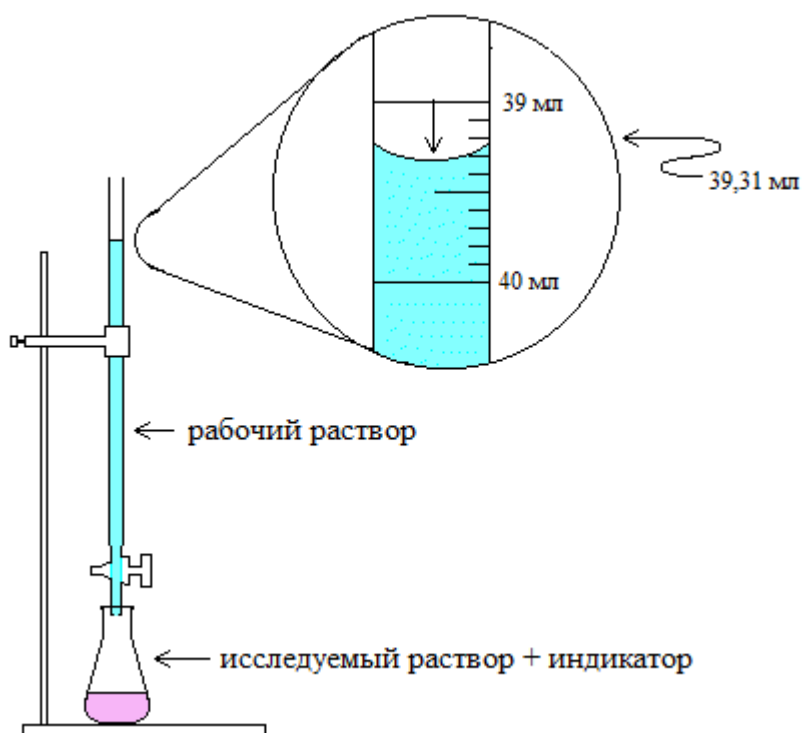


Рис. 11. Процедура титрования

При титровании титрант добавляют порциями или непрерывно с небольшой постоянной скоростью и измеряют его объем до тех пор, пока не будет достигнута точка эквивалентности, отвечающая объему титранта, при котором в реакцию вступает все определяемое вещество. Титрант добавляется в бюретку, а исследуемый раствор в колбу для титрования (рис. 11). Точку эквивалентности находят, непрерывно следя за изменением тех или иных свойств титруемого раствора (цвета, оптической плотности, электрохимических свойств и т.д.) при помощи специальных приборов или визуально.

1.3.4 Кристаллизация

Кристаллизация – наиболее общий метод очистки твердых веществ, не слишком загрязненных другими веществами. Как правило, это трудный метод, и, для того чтобы выполнить его хорошо, требуется большая практика, особенно при работе с малыми количествами вещества.

Метод основывается на том, что растворимость твердых соединений в горячих растворителях гораздо выше, чем в холодных. На практике метод кристаллизации состоит из следующих пяти стадий:

- 1) растворение твердого вещества в минимальном объеме кипящего растворителя;
- 2) фильтрование горячего раствора для удаления нерастворимых примесей;
- 3) охлаждение раствора и кристаллизация части твердого вещества, выдерживание его до полной кристаллизации;
- 4) отделение кристаллов от маточного раствора фильтрованием;
- 5) высушивание кристаллов.

Для того чтобы достичь абсолютной чистоты, может потребоваться многократная перекристаллизация.

Выбор растворителя

Ключ к успешной кристаллизации лежит в использовании наилучшего растворителя, который легко растворяет вещество при нагревании, но в котором основной компонент почти не растворим при охлаждении, что позволяет ему почти полностью выкристаллизовываться. Необходимо учитывать химические свойства как очищаемого вещества, так и имеющихся в исходном препарате примесей. Желательно, чтобы подвергаемое очистке соединение имело большую растворимость; примеси же должны либо хорошо растворяться при охлаждении, либо плохо при нагревании (по сравнению с очищаемым веществом). Растворитель должен быть химически инертным и иметь низкую вязкость.

При выборе растворителя нужно помнить правило «подобное растворяется в подобном», т. е. для полярных соединений необходим полярный растворитель, и наоборот, для неполярных – неполярный растворитель. С окончательным удачным выбором растворителя можно определиться только опытным путем, проводя серию экспериментов с небольшими количествами веществ.

В химии в качестве растворителей для проведения перекристаллизации применяют самые разнообразные соединения (вода, спирты, ацетон, простые эфиры, уксусная кислота, хлороформ, бензол и толуол, насыщенные углеводороды). Использовать для перекристаллизации легко летучие растворители можно, но при этом в процессе растворения приходится использовать обратный холодильник. Кристаллизацию продукта лучше проводить при низкой температуре. Для кристаллизации легко растворимых веществ в химической практике используют специальные морозильные камеры, поддерживающие температуру $\sim -70^{\circ}\text{C}$.

Перекристаллизация

Очищаемое соединение помещают в колбу, снабженную обратным холодильником (в случае с органическим растворителем), или термостойкий стакан (в случае использования воды). Во избежание толчков при кипячении раствора из-за перегрева жидкости в колбу перед нагреванием вносят запаянные с одного конца стеклянные капилляры или несколько кусочков пористого фарфора («кипятильник»). После этого в колбу (стакан) вливают растворитель в количестве, несколько меньшем необходимого для полного растворения вещества, и нагревают смесь до кипения с помощью электрической плитки или колбонагревателя. Затем осторожно добавляют такое количество растворителя, чтобы при кипячении все вещество полностью растворилось. Для удаления окрашенных примесей добавляют активированный уголь (перед этим уголь необходимо нагреть).

По окончании процедуры растворения при наличии механических примесей проводят быстрое фильтрование через складчатый фильтр. При этом иногда возникает необходимость в проведении «горячего фильтрования», в процессе которого аккуратно поддерживают слабое кипение фильтрата и пары растворителя конденсируются на фильтре, предотвращая конденсацию продукта на нем. Приемным сосудом при фильтровании может служить коническая колба или стакан из термостойкого стекла. Если же очищаемое вещество удастся растворить без остатка, с образованием совершенно прозрачного раствора, фильтрование можно исключить.

Полученный горячий прозрачный раствор либо оставляют при комнатной температуре в закрытом стеклом или листом бумаги сосуде (выпадают крупные кристаллы), либо быстро охлаждают, перемешивая в *кристаллизаторе* (рис. 12) с холодной водой или льдом (выпадают мелкие кристаллы). Необходимо помнить о том, что некоторые заведомо твердые вещества очень медленно кристаллизуются. Ускорить кристаллизацию можно, потерев стеклянной палочкой о стенку сосуда (предварительно можно добавить микроскопическую щепотку силикагеля или оксида алюминия).

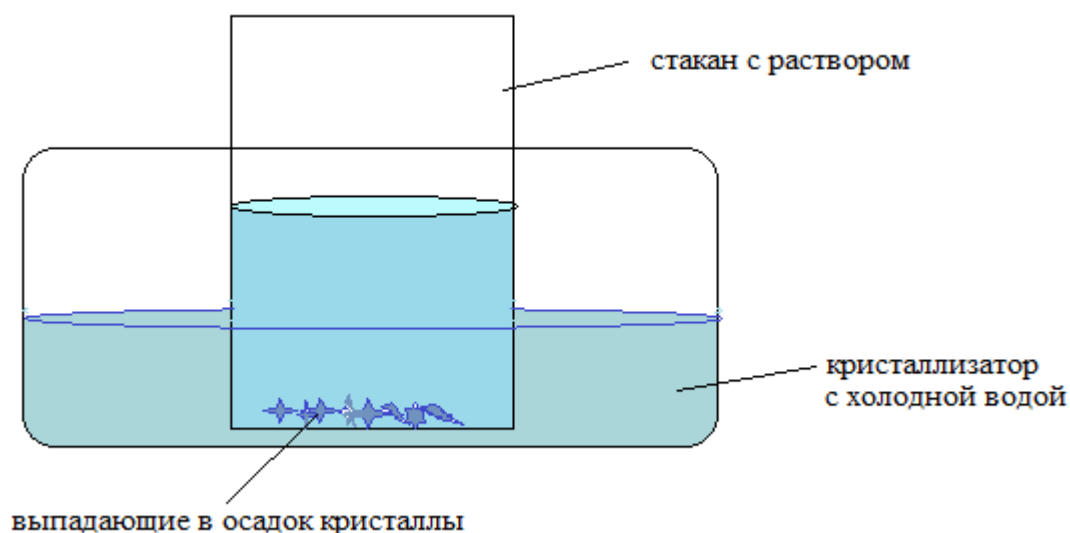


Рис. 12. Прибор для перекристаллизации

1.3.5 Фильтрование

Образовавшиеся кристаллы отделяют от маточного раствора обычным фильтрованием и фильтрованием под уменьшенным давлением на воронке Бюхнера или на воронке Шотта (рис. 13).

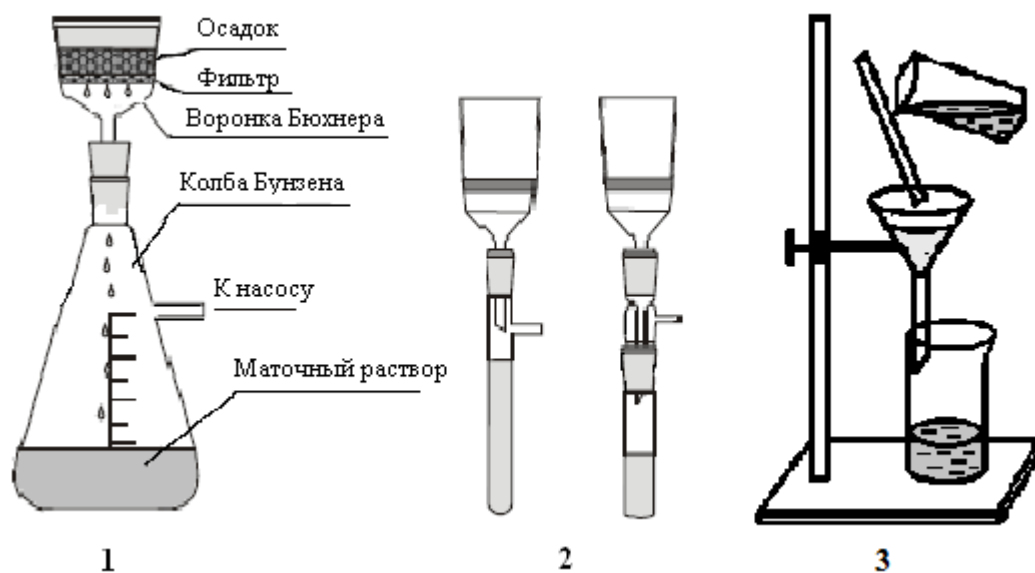


Рис. 13. Приборы для фильтрования: **1** – прибор для фильтрования с колбой Бунзена под вакуумом; **2** – приборы для фильтрования в «палец» и в пробирку под вакуумом; **3** – фильтрование с конической воронкой

Фильтрование при обычном давлении

Этот способ фильтрования является наиболее простым и применяется очень часто. Для фильтрования по этому способу не требуется сложных приспособлений.

Необходимой принадлежностью при фильтровании является коническая воронка. Воронку укрепляют в кольце, присоединенном к обыкновенному или специальному штативу (рис. 13.3); в нее кладут фильтр из фильтровальной бумаги, который перед тем как наливать фильтруемый раствор, слегка смачивают чистым растворителем. Фильтр следует укладывать в воронку таким образом, чтобы край его не доходил до края воронки на 3–5 мм.

Условием быстрого фильтрования является наличие жидкости в трубке воронки. Для этого при смачивании наливают в воронку растворитель выше края фильтра, а затем указательным пальцем захватывают фильтр, приподнимают его немного и быстро опускают, при этом в трубке почти всегда образуется столб жидкости. Весьма часто для ускорения фильтрования удлиняют стеклянную трубку воронки, что может быть сделано при помощи резиновой трубки.

Для того чтобы трубка быстро наполнялась жидкостью, внутренний диаметр ее не должен превышать 3 мм. Образовавшийся столбик жидкости, спускаясь, действует как насос и тем ускоряет фильтрование. Наполнение трубки жидкостью облегчается, если трубка воронки имеет петлю. Такой удлиненный конец с петлей может быть приспособлен и к воронке с коротким концом при помощи резиновой трубки, снабженной зажимом.

Если осадок нужно растворить на фильтре, то зажимом регулируют скорость вытекания фильтрата. Когда приходится сушить осадок вместе с фильтром в воронке, то резиновую трубку следует снять. Если между фильтровальной бумагой и стенкой воронки образуется прослойка воздуха (воздушный карман), фильтрование будет затруднено. Для удаления воздушного кармана внутри воронки создают небольшое давление. Воронку накрывают смоченным по краям куском фильтровальной бумаги и перевернутой воронкой такого же диаметра, как и первая, через трубку верхней воронки вдувают воздух или ртом или при помощи резиновой груши. Иногда воронку закрывают ладонью и делают прижимающее движение, чем создают небольшое давление, обычно достаточное для того, чтобы устранить воздушный карман.

При аналитических работах, когда приходится отделять какой-нибудь осадок, бумажные фильтры делают небольшими, сообразуясь с количеством осадка, но не с количеством фильтруемой жидкости.

Необходимо помнить, что основная масса осадка должна заполнять фильтр не больше чем на $\frac{1}{3}$ его высоты. При таком заполнении в фильтре остается достаточное пространство для воды, вводимой при промывке осадка.

При фильтровании прежде всего необходимо дать отстояться осадку в том сосуде, в котором он получен. После этого осторожно, не взмучивая осадок, сливают на фильтр отстоявшуюся жидкость. Удобнее всего это проводить при помощи стеклянной палочки.

Палочку прикладывают к стакану, в котором находится жидкость с осадком, длина свободного конца палочки должна быть не больше 6 – 7 см. Жидкости дают стекать по палочке, направляя поток ее не в середину фильтра, а немного в сторону, на стенку его, так, чтобы она попадала на ту часть фильтра, где находится тройной слой бумаги.

Когда основная масса жидкости будет пропущена через фильтр, осадок несколько раз промывают с применением декантации и затем переносят на фильтр.

На полноту перенесения осадка на фильтр нужно обратить самое серьезное внимание, так как большинство потерь при анализе объясняется неполным перенесением.

Для проведения аналитических работ нередко на фильтр для уменьшения его пор помещают мацерированную бумажную массу. Ее применяют при фильтровании мелких осадков, таких как BaSO_4 , а также во многих других случаях (при определении кремневой кислоты, полуторных окислов и пр.).

Для изготовления мацерированной бумажной массы беззольные фильтры нарезают на мелкие кусочки, помещают их в коническую колбу и заливают 0,5 н. раствором соляной кислоты. Массу нагревают до кипения и прибавляют немного дистиллированной или деминерализованной воды и снова кипятят при постоянном помешивании стеклянной палочкой до тех пор, пока вся бумага не превратится в однородную волокнистую массу. Эту массу разбавляют водой и отмывают от кислоты, используя воронку Бюхнера, до тех пор, пока промывные воды не будут показывать нейтральную реакцию. Пробу проводят с помощью лакмусовой бумаги или, взяв пипеткой 10 мл промывной воды, к ней прибавляют одну каплю фенолфталеина и одну-две капли 0,02 н. раствора NaOH . Если появится розовая окраска, это будет означать, что кислота отмыта полностью. Если же розовой окраски не будет, массу еще промывают.

Отфильтрованную и хорошо промытую массу переносят в колбу или склянку и разбавляют водой так, чтобы получилась однородная белая суспензия. Перед применением суспензию взбалтывают и отбирают необходимое количество ее. Мацерированная бумажная масса может храниться довольно долго.

Фильтрование под вакуумом

Прибор для фильтрования больших количеств вещества состоит из толстостенной колбы с отводом (колба Бунзена) и изготовленной из фарфора воронки с плоским дырчатым дном (воронка Бюхнера). В воронку вкладывается кружок фильтровальной бумаги подходящего диаметра (рис. 13.1). Применяются также воронки Шотта, в качестве приемника при этом удобно использовать пробирки с отводом.

Фильтрование проводят следующим образом:

- ✓ смачивают фильтр тем же растворителем, что использовали для перекристаллизации;
- ✓ на воронку аккуратно переносят фильтруемое вещество и подсоединяют шланг вакуумного насоса;
- ✓ если вещество не поместилось полностью, фильтруют первую порцию, снимают вакуум, добавляют следующую порцию и снова присоединяют шланг.

Для снятия вакуума ни в коем случае нельзя закрывать кран водоструйного насоса – это приведет к забрасыванию воды в фильтрат! Необходимо отсоединять шланг!

После отсасывания всей порции фильтруемого вещества вакуум снимают, добавляют небольшое количество растворителя, перемешивают кристаллы стеклянной палочкой, снова подсоединяют шланг от насоса и повторяют фильтрование. Обычно бывает достаточно двукратной промывки кристаллов холодным растворителем. После отсасывания и промывки осадок отжимают на воронке и затем сушат.

О фильтровании нужно помнить следующее:

1. Величина фильтра должна быть соразмерна с количеством осадка: чем меньше выпадает осадка, тем меньше должен быть фильтр, и наоборот.
2. Перед тем как перенести на фильтр осадок, надо два-три раза промыть его с применением декантации и окончательно отмыть на фильтре.
3. Уровень фильтра в воронке должен быть всегда ниже края воронки; осадок должен занимать не больше половины фильтра.
4. При работе с тяжелыми осадками надо пользоваться конусом для фильтрования.
5. При отфильтровывании очень мелких осадков следует пользоваться особо плотными фильтрами (бариевыми); не всякая фильтровальная бумага годна для отфильтровывания любых осадков.
6. Жидкость сливать на фильтр всегда надо при помощи стеклянной палочки; уровень жидкости не должен доходить на 3–5 мм до края фильтра.
7. Нагретая жидкость фильтруется легче.
8. При промывании осадка на фильтре каждую свежую порцию воды или другой жидкости надо добавлять только, когда предыдущая порция уже стекла достаточно полно; всегда удобнее промывать осадок небольшими порциями воды.
9. Ускорить фильтрование можно удлинением трубки воронки, применением вакуума и воронки Бюхнера.
10. При складывании фильтра необходимо следить, чтобы не прорвалась верхушка его. Фильтр должен плотно прилегать к стенке воронки, а конец воронки при фильтровании должен касаться стенки стакана.
11. Перед фильтрованием фильтр следует смочить в воронке той жидкостью, которая будет фильтроваться. Для смачивания надо применять только чистую жидкость.
12. При фильтровании огнеопасных жидкостей рядом не должно быть зажженных горелок.
13. При фильтровании под вакуумом надо следить, чтобы в колбе не собиралось слишком много фильтрата. Нельзя допускать, чтобы он доходил до отростка, соединяющего колбу с вакуум-насосом.
14. При сборке прибора для фильтрования под вакуумом надо помещать предохранительную склянку между колбой и вакуум-насосом.

15. При работе с фильтрами из прессованного стекла нельзя забивать их так, чтобы потом нельзя было промыть. Очищать фильтры из прессованного стекла растворами щелочей нельзя.

1.3.6 Промывание осадков

Промывание осадков можно проводить применяя декантацию на фильтре или на центрифуге.

Промывание с применением декантации. *Декантация* – сливание жидкости с отстоявшегося осадка. Для декантации удобно применять специальные колбы и стаканы (рис. 14). Промывание с применением декантации заключается в том, что осадок, подлежащий промыванию, заливают дистиллированной, предпочтительно горячей водой или специально приготовленной промывной жидкостью, взбалтывают при помощи стеклянной палочки, затем дают отстояться. Просветлевшую жидкость, собравшуюся над осадком, осторожно сливают при помощи стеклянной палочки на фильтр в воронке, но так, чтобы осадок оставался в колбе или стакане (рис. 13.3).

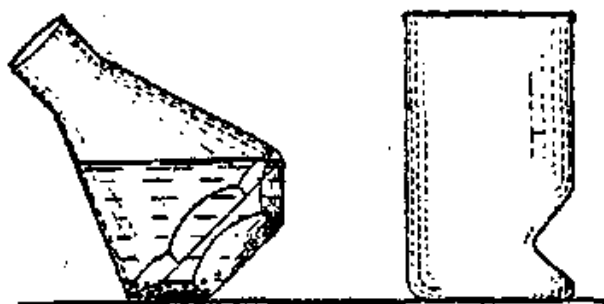


Рис. 14. Колбы и стаканы для промывания осадков декантацией

К оставшемуся в сосуде осадку снова приливают промывную воду и проделывают все, как в первый раз. После третьего или четвертого промывания проверяют полноту отмывки. Для этого с кончика воронки из последней порции промывной воды берут несколько капель на часовое стекло или в пробирку и проверяют, содержатся ли во взятой пробе отмываемые ионы. Если они присутствуют, повторяют промывку еще один-два раза. Когда отмываемые ионы не будут обнаруживаться, к осадку добавляют еще некоторое количество воды, взбалтывают его и, не давая отстояться, по палочке переводят на фильтр, через который сливали промывную жидкость. Эту операцию повторяют до тех пор, пока на фильтр не будет переведен весь осадок. В стакане или колбе не должны оставаться частицы осадка.

Для полного перенесения осадка на фильтр внутреннюю поверхность сосуда, в котором промывали осадок с применением декантации, обтирают небольшим кусочком фильтровальной бумаги. Фильтровальную бумагу придерживают стеклянной палочкой, на один конец которой надет кусочек резиновой трубки. Прижимая бумагу этим концом, обтирают всю внутреннюю поверхность сосуда возможно тщательнее. Фильтровальную бумагу полезно смочить несколькими каплями дистиллированной воды. Затем палочку также тщательно

обтирают этим же кусочком фильтровальной бумаги и промывают над воронкой из промывалки дистиллированной водой. Кусочек фильтра, использованный для обтирания сосуда и палочки, присоединяют к осадку. Такая операция бывает нужна только при аналитических работах, когда осадок нужен для количественного определения какого-либо вещества или элемента.

Путем декантации удастся более полно отмыть осадок от маточного раствора; на фильтре же сделать это удастся не всегда, так как осадок на нем легко слеживается и промывная вода проходит не через всю массу осадка, а только по промытым ею путям.

Несмотря на значительную затрату времени при отстаивании, скорость фильтрования промывной воды без осадка значительно большая, поэтому промывание осадка с применением декантации сокращает потребное для этой операции время.

Промывание на фильтре (рис. 13.3). Отфильтрованный осадок окончательно промывают на фильтре. Промывание продолжают до тех пор, пока в фильтрате не будет обнаруживаться то вещество, которое отмывают. Например, в осадке был сернокислый барий, а в растворе хлористый натрий. Первая соль практически нерастворима в воде, а вторая – растворима. На фильтре остается сернокислый барий, фильтрат же содержит хлористый натрий от которого нужно отмыть первую соль, чтобы получить совершенно чистый осадок.

В этом случае промывание осадка водой ведут до тех пор, пока промывная вода не перестанет давать реакцию на ион хлора, т. е. после добавления раствора азотнокислого серебра к подкисленной HNO_3 пробе промывной воды не будет появляться муть вследствие образования хлористого серебра.

Промывание нужно стремиться провести возможно малым количеством жидкости. Это необходимо потому, что абсолютно нерастворимых веществ нет и каждый раз при промывании свежей порцией жидкости часть осадка переходит в раствор; разумеется, чем больше будет взято жидкости для промывания, тем больше будут потери и тем больше ошибка при анализе.

Для промывания осадков горячей дистиллированной водой последнюю следует нагревать в колбе-промывалке. Прежде чем начать промывание, промывалку с горячей водой следует обязательно встряхнуть. Это необходимо сделать потому, что вода в промывалке может оказаться перегретой и при вдувании воздуха возможно внезапное вскипание и выброс кипятка через трубку в рот.

При промывании осадка на фильтре придерживаются следующих правил:

1. Воду наливают на фильтр в таком количестве, чтобы она полностью покрывала осадок и не доходила до краев фильтра на 3–5 мм. Ни в коем случае не допускается наливать воду выше фильтра. Работа при этом может быть испорчена.

2. Каждую новую порцию воды выливают на фильтр не раньше, чем будет полностью профильтрована предыдущая. В противном случае промывание осадка сильно затягивается и для промывания требуется большое количество жидкости.

3. Во избежание разбрызгивания наливать воду на фильтр рекомендуется по палочке, так же как при перенесении осадка.

Конечно, количество применяемой для промывания жидкости зависит от природы и состояния промываемого осадка. Для промывания некристаллических (так называемых аморфных и студенистых) осадков требуется больше жидкости; время, необходимое для промывания таких осадков, также больше. Коллоидную кремневую кислоту приходится промывать очень долго и очень большими количествами жидкости (после прокаливания кремневой кислоты образуется коллоидная двуокись кремния, называемая силикагелем). При явно кристаллических осадках промывание идет легче и быстрее.

Промывание на центрифуге. При работе с малыми количествами осадков вместо фильтрования выгоднее проводить центрифугирование, для чего применяют специальные пробирки. Центрифугирование продолжается 1–2 мин. или больше, в зависимости от величины частиц осадка. В результате центрифугирования осадок собирается на дне пробирки плотным слоем. Жидкость над осадком осторожно отбирают при помощи пипетки. Для промывания осадка в пробирку наливают столько же жидкости (воды или другой промывной жидкости), сколько ее было при первом центрифугировании, взбалтывают осадок при помощи стеклянной палочки и снова центрифугируют. *Центрифугат* (жидкость, отделенная от осадка) проверяют на полноту отмывки обычным приемом, т. е. отобрав чистой пипеткой несколько капель центрифугата, проверяют его при помощи подходящей химической реакции на отмываемый ион.

1.3.7 Центрифугирование

Помимо фильтрования, разделение смеси жидкого и твердого веществ возможно также путем центрифугирования, т. е. разделения веществ в приборах, называемых *центрифугами*.

Применение центрифуги основано на использовании центробежной силы. При быстром вращении (центрифугировании) взвешенные в жидкости твердые частицы (с большей плотностью, чем плотность жидкости) под действием развивающейся при вращении центробежной силы отбрасываются от центра и таким путем отделяются от жидкости.

Центрифуги бывают: открытые и закрытые, с ручным, механическим приводом и автоматические (рис. 15). Основной частью *открытой ручной центрифуги* является вертикально поставленная вращающаяся ось (15.1), перпендикулярно которой на верхнем конце ее прикреплена планка с подвижно укрепленными двумя (или четырьмя) металлическими гильзами. В эти гильзы вставляют специальные суженные книзу пробирки (рис. 16) с жидкостью, из которой нужно удалить взвешенные частицы,



Рис. 15. Центрифуги: **1** – с ручным и **2** – механическим приводом; **3** – автоматическая

На дно гильзы кладут кусочек ваты, чтобы избежать прямого соприкосновения стекла с металлом. Когда пробирки вставлены в гильзы, центрифугу приводят в движение и через некоторое время (зависящее от вязкости жидкости, размеров взвешенных частиц и разности плотностей) происходит отделение взвешенных твердых частиц от жидкости, после чего центрифугу останавливают. На дне пробирки собирается плотный осадок твердого вещества, над которым находится чистая жидкость.



Рис. 16. Гильзы (**1**) и приборки (**2**) для центрифугирования

Закрытые центрифуги (рис. 15.2) в зависимости от величины содержат различное количество гильз, от 2 до 12 и больше, расположенных симметрично на одинаковом расстоянии друг от друга и от оси центрифуги.

Механические закрытые центрифуги (рис. 410, б) более удобны, чем ручные (рис. 15.2). Они дают обычно 2000–3000 об/мин, позволяют достигнуть более совершенного разделения жидкости и твердого вещества.

Наиболее используемые в современной аналитической химии являются автоматические центрифуги (рис. 15.3).

Пробирки для центрифуг после наполнения жидкостью должны иметь одинаковую массу. Там, где центрифугой приходится пользоваться часто, рекомендуется иметь специальные весы, приспособленные для взвешивания (вер-

нее, тарирования) пробирок. В указанных весах чашки подвешивают к коромыслу при помощи стержней, прикрепленных к центру чашек. На этих стержнях имеются кольца, в которые вставляют пробирки.

Укрепив пробирки, сперва наливают жидкость, подлежащую центрифугированию, в одну пробирку (при помощи, например, пипетки), а затем во вторую, добиваясь уравнивания чашек.

Никогда не следует наливать в пробирки слишком много жидкости; пробирки наполняют так, чтобы расстояние от края до уровня жидкости было не меньше 10 мм.

Когда нужно уравновесить много пробирок, целесообразно применять следующий прием. Уравновесив первую пару пробирок, одну из них вынимают и помещают в гнездо центрифуги, а другую оставляют на весах; эта последняя пробирка будет служить эталоном для остальных в освободившееся на весах место вставляют другую пробирку, уравнивают с эталоном и убирают. Целесообразно также предварительно наполнить пробирки (взяв количество жидкости несколько меньше, нужного) и уже при уравнивании добавлять необходимое количество жидкости. Такой прием ускоряет работу. Уравновешенные пробирки вставляют в гнезда центрифуги.

Центрифугу следует пускать не сразу на полный ход, а постепенно. Это относится как к ручным, так и к механическим центрифугам.

За центрифугой следует постоянно наблюдать; недопустимо загрязнение ее, в особенности движущихся частей. Металлические гильзы должны легко и свободно поворачиваться. Шестерни, приводящие во вращение центрифугу, должны иметь легкий ход; их нельзя смазывать такими смазками, которые могут загустеть. Ось центрифуги также должна быть в порядке и всегда чистой.

При неосторожном обращении с центрифугами, особенно ручными, можно согнуть ось и этим вывести центрифугу из строя.

После выключения центрифуге дают остановиться самой и только после этого вынимают пробирки.

1.3.8 Взвешивание

Взвешивание – сравнительно несложная, но в то же время одна из самых ответственных операций в химической лаборатории.

Все весы, используемые в химических лабораториях, можно условно подразделить на весы для *грубого взвешивания*, для *точного взвешивания*, для *аналитических работ* и для *специальных целей*. Последние предназначены для определения не массы тел, а других параметров, например влажности.

К *грубому взвешиванию* в лабораторной практике прибегают сравнительно редко, например при расфасовке реактивов в крупную тару, а также при некоторых работах, в которых точность не имеет решающего значения. В таких случаях используют различные марки чашечных весов, обеспечивающих погрешность взвешивания не более 1–2 % от измеряемой массы. Удобны также циферблатные весы того же типа, что и используемые в магазинах.

Основную часть взвешиваний в химических лабораториях (за исключением аналитических лабораторий) выполняют на *технических весах* (рис. 17.1 и 17.2). Несмотря на кажущуюся простоту устройства, такие весы являются прибором высокого класса точности, поэтому работа с ними требует предельной аккуратности и осторожности. Грузоподъемность технических весов может составлять от 20 г до 10 кг, а допустимая погрешность – от ± 5 до ± 500 мг.

Аналитические весы употребляются для особо точных взвешиваний, главным образом в количественном анализе, а также в исследовательских лабораториях при работе с малыми (менее 1 г) количествами веществ (рис. 17.3).

Обычные аналитические весы позволяют взвешивать с точностью до 0,1–0,5 мг, а микроаналитические – до 0,01–0,02 мг. Для специальных целей применяются еще более точные ультрамикроаналитические весы.



Рис. 17. Весы 1 – технические, 2, 3 – аналитические

Прежде чем приступить к взвешиванию на весах неизвестной марки, работник должен обязательно ознакомиться с техническим паспортом, в котором содержатся подробные сведения об устройстве и принципе действия, а также о правилах установки и эксплуатации прибора. К работе на аналитических весах начинающий работник может быть допущен только после правильного выполнения им контрольных взвешиваний, проводимых под наблюдением руководителя.

При проведении гравиметрического анализа перед взвешиванием проводят процедуру высушивания и прокаливания. Обратите внимание на то, что нельзя взвешивать горячие тигли. Поэтому, прежде чем приступить к взвешиванию, тигель с осадком необходимо остудить в эксикаторе (рис. 18).



Рис. 18. Эксикатор

1.3.9 Работа с электронагревательными приборами

В большинстве современных химических лабораторий электронагревательные приборы используются в качестве основных источников тепла. Их широкое распространение объясняется простотой и удобством регулирования температуры нагрева от комнатной до 350–400°C, а при использовании электропечей – до 1100°C и выше, чистотой в работе, разнообразием выпускаемых электрообогревателей как общего назначения, так и для специальных целей.

Электрические плитки с закрытой спиралью (рис. 19.1) используются для нагревания жидкостных, песчаных и воздушных бань, а также непосредственно различных сосудов – стаканов, колб и т. п. до 350–400°C. Некоторые конструкции электроплиток имеют ступенчатую трехпозиционную регулировку степени нагрева.

Электрические водяные и паровые бани и применяют для нагревания колб и пробирок до 100°C (рис. 19.2). Электрические бани, заполненные другими жидкостями, позволяют проводить нагревание любых сосудов до более высоких температур в зависимости от термостойкости применяемой жидкости. Жидкостные бани незаменимы в тех случаях, когда необходимо обеспечить равномерный нагрев и исключить возможность местных перегревов, например при перегонке, проведении большинства химических реакций, сушке термически нестойких соединений и т. п.

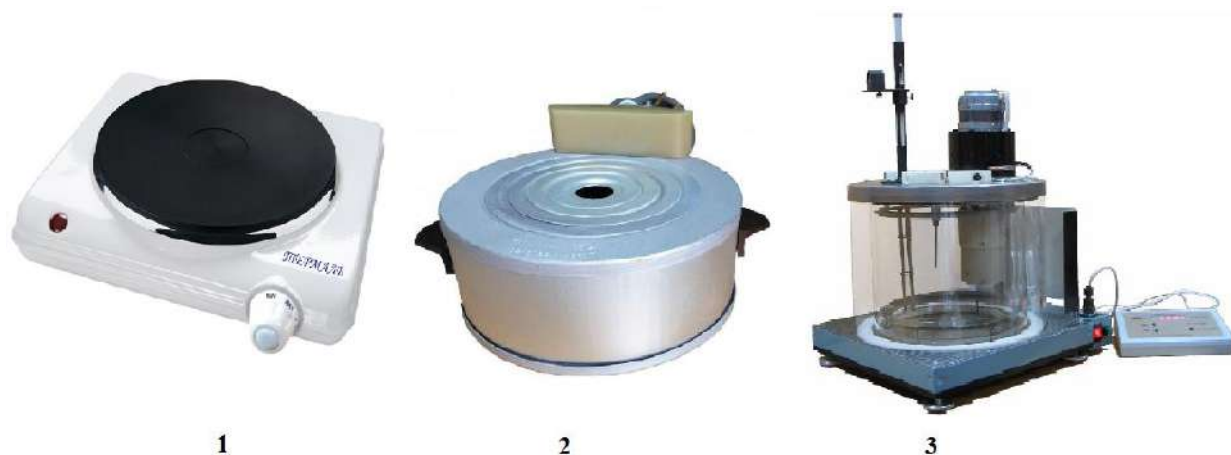


Рис. 19. Электроприборы химической лаборатории: **1** – электрическая плитка; **2** – водяная баня; **3** – термостат

Для равномерного и медленного нагрева от 100 до 400 °С, а также для нагревания небольших сосудов, например пробирок, удобны *электрические песчаные бани*. Имеются комбинированные электрические бани, которые можно заполнять песком либо жидким теплоносителем. Для круглодонных колб небольшой вместимости (до 0,5 л) выпускаются специальные *колбонагреватели*.

Различные марки *электрических термостатов* применяются в тех случаях, когда в рабочей зоне требуется более или менее длительное поддержание строго постоянной температуры (рис. 19.3). Термостаты заполняют водой, если необходимо нагревание до температур ниже 100°С, или маслом, преимущественно силиконовым, если рабочая температура лежит в интервале от 100 до 200–250 °С. Термостаты обычно снабжены терморегулятором, поддерживающим заданную температуру с точностью до 0,1°С, и мешалкой, обеспечивающей равномерный нагрев всей массы жидкости. Обогреваемые сосуды помещаются в жидкость термостата. Некоторые марки термостатов снабжены устройствами, позволяющими поддерживать постоянную температуру в приборах вне термостата посредством прокачивания термостатированной жидкости через рубашки приборов.

Для высушивания веществ при температурах до 250°С и для сушки посуды применяются электрические *сушильные шкафы* с терморегуляторами (рис. 19.1), позволяющими поддерживать нужную температуру с точностью $\pm 5^\circ\text{C}$. Вакуум-сушильные электрические шкафы используются для сушки веществ под вакуумом при нагревании. Для получения более высоких температур до 1000 – 1500°С, например при прокаливании осадков, сплавлении тугоплавких неорганических веществ и т. п. используются *тигельные, муфельные, шахтные и трубчатые электрические печи* (рис. 20.2). В тигельных и шахтных электропечах можно прокалывать несколько тиглей, микробомб или других небольших предметов. В муфельные печи помещается одновременно до 20–30 тиглей, поэтому они более удобны при массовой работе. Прокаливание сравнительно больших количеств твердых веществ в муфельных печах проводят в специальных поддонах из жароупорной стали, покрытых асбестом. Муфельные печи используются для регенерации цеолитов, оксида алюминия и других неорганиче-

ских адсорбентов. Существуют и специальные вакуумные электропечи для регенерации цеолитовых патронов с максимальной температурой нагрева 400°C. Трубчатые печи применяются для прокаливания веществ в токе какого-либо газа.



Рис. 20. Электроприборы для высушивания и прокаливания:
1 – сушильный шкаф; 2 – муфельная печь; 3 – щипцы для посуды

1.3.10 Мытье и сушка химической посуды

Химическая посуда должна быть чистой. Грязную посуду следует мыть сразу же после окончания работы. Прежде чем начать мытье, тщательно удалите остатки смазки со шлифов и кранов с помощью ваты, смоченной подходящим растворителем. Вакуумная смазка не растворяется в ацетоне, поэтому для ее удаления часто используют эфир.

Стеклянная посуда считается чистой, если на ее стенках не образуются отдельные капли и вода оставляет равномерную тонкую пленку или полностью стекает. Удалять загрязнения со стенок сосудов можно различными методами: механическими, физическими, химическими и т. п. Если химическая посуда не загрязнена смолами, жирами и другими не растворяющимися в воде веществами, то ее можно мыть теплой водой, применяя щетки, ершики и стиральный порошок.

Для удаления из посуды нерастворимых в воде органических веществ часто пользуются органическими растворителями. Эффективно использование хлороформа и ацетона.

Смолистые загрязнения хорошо удаляются горячим диметилформамидом. Загрязненные органические растворители следует собирать в специальные склянки.

Для очистки посуды химическими методами чаще всего применяют хромовую смесь, перманганат калия, смесь соляной кислоты и перекиси водорода, серную кислоту, растворы щелочей. Хромовая смесь является сильным окислителем и используется для мытья посуды, загрязненной относительно небольшими количествами веществ, нерастворимых в воде и доступных органических растворителях. При работе с хромовой смесью следует соблюдать особую осто-

рожность, так как она разъедает кожу, повреждает одежду. Кроме того, соединения хрома (VI) ядовиты.

Для приготовления хромовой смеси берут концентрированную серную кислоту и добавляют 5 весовых процентов тонко измельченного $K_2Cr_2O_7$, который растворяют при перемешивании в фарфоровой посуде. Перед мытьем хромовой смесью посуду ополаскивают водой, а затем наливают до $2/3$ объема сосуда хромовую смесь и смачивают ею стенки. Слив всю смесь обратно в сосуд, в котором она хранится, посуду промывают теплой водой. Использование хромовой смеси в лаборатории органического синтеза не очень эффективно – смесь быстро портится.

После промывания чистой водой посуду следует хорошо высушить. Для быстрой сушки чистую посуду ополаскивают ацетоном и сушат с помощью струи теплого воздуха на специальной сушилке или в сушильном шкафу.

1.3.11 Правила работы с лабораторным журналом

Лабораторный журнал – официальный документ, имеющий юридическую силу, в котором в последовательном хронологическом порядке указываются условия проведения экспериментов и результаты измерений. Аккуратное ведение лабораторного журнала позволяет студенту создать адекватный и поддающийся проверке отчет, защитить лабораторную работу.

Лабораторный журнал представляет собой тетрадь (журнал) с пронумерованными страницами. Данные следует вписывать ручкой, но не карандашом. Если в процессе занесения в журнал результатов эксперимента были позже обнаружены опечатки или фактические ошибки, они исправляются ручкой другого (красного) цвета.

Каждый рабочий день в лабораторном журнале выделяется отдельно: дата в начале рабочего дня. Также для эксперимента необходимо указывать цель, используемые материалы, условия проведения (температура, давление, частота вращения и т.д.), продолжительность, описание трудноформализуемых параметров. Это делается для того, чтобы впоследствии можно проанализировать ход эксперимента, наметить пути повышения точности измерений, учесть все факторы при оформлении научных отчетов и статей.

Перед проведением эксперимента студент должен заранее продумать роль различных факторов, стоимость используемых в эксперименте ресурсов, учесть возможные риски для экспериментатора и окружающих, принять необходимые меры безопасности. Все это надо заранее записать в лабораторный журнал, подготовить таблицы для записи однотипных данных.

Если записи в лабораторном журнале были точными и аккуратными, а выводы правильными, значит, вы сумели не просто поставить опыт, но и понять его смысл и извлечь пользу. Не ленитесь заглядывать в учебники и справочники!

Форма для ведения лабораторного журнала

Отчет по лабораторной работе оформляется в лабораторном журнале и должен состоять из следующих разделов:

1. Дата выполнения и название лабораторной работы.
2. Цель работы.
3. Краткое теоретическое введение:
 - уравнения химических реакций;
 - кривая титрования (схематично, в общем виде);
 - закон эквивалентов;
 - расчетные формулы результата анализа;
 - предварительные расчеты, необходимые для выполнения работы (например, расчет массы навески, объема титранта и т. п.);
 - краткое описание свойств веществ, используемых в работе, и обоснование их выбора для выполняемого анализа.
4. Оборудование и реактивы:
 - приводятся названия и характеристики использованных в работе приборов, стеклянной посуды и реактивов;
 - для всех средств измерений (мерные колбы, пипетки, бюретки, весы, растворы точной концентрации) приводятся метрологические характеристики согласно их маркировке или справочным данным;
 - для веществ, используемых в качестве стандарта, приводится степень чистоты или характеристика, ее заменяющая;
 - если в качестве титранта или вторичного стандарта используется собственный раствор, полученный и стандартизованный в рамках другой лабораторной работы, то приводится ссылка на соответствующую страницу журнала;
 - для оборудования, посуды и реактивов, используемых в качестве вспомогательных, достаточно общего описания (для растворов – номинальных концентраций).
5. Экспериментальные результаты. Результаты работы оформляются, как правило, в виде таблиц, содержащих исходные данные и результаты вычислений, каждая таблица должна иметь название. Экспериментальные данные последовательно заносятся в соответствующие столбцы таблицы; в верхней части столбца обязательно указывается наименование и единица измерения приведенной величины. Каждое число в таблице должно содержать не больше и не меньше значащих цифр, чем позволяет точность экспериментальных данных.

Приводятся все расчетные формулы (без вывода) как в символьном виде, так и с подставленными числами и рассчитываются результаты определения.

Если в работе используется несколько вариантов выражения исходной величины (например, концентрация, титр, условный титр), то результат анализа (например, массу) следует рассчитать по каждой из них.
6. Статистическая обработка результатов анализа. В этом разделе приводится обоснование выбраковки отдельных результатов анализа, а также приводятся формулы (без вывода) и результаты расчета погрешности анализа.
7. Вывод. Вывод формулируется, исходя из цели работы, и содержит в себе результат анализа вместе с его абсолютной погрешностью.

Разделы 1–3 отчета оформляются перед лабораторной работой, разделы 4–7 оформляются непосредственно на лабораторной работе. Отчет по лабораторной работе сдается преподавателю на следующем занятии.

Вопросы и задания

1. Что необходимо сделать при попадании кислоты на кожу?
2. Что необходимо сделать при попадании щелочи на кожу?
3. Какие меры предосторожности необходимо соблюдать при работе с ядовитыми, взрывчатыми и легковоспламеняющимися веществами?
4. Каким образом осуществляется работа со стеклом?
5. Для каких операций и каким образом используется воронка Бюхнера?
6. Какие правила необходимо соблюдать при фильтрации?
7. Для каких целей используют центрифугу?
8. Перечислите основные правила работы с мерной посудой. Какие операции при этом проводят?
9. В каких единицах измеряют растворимость веществ?
10. Какие этапы включает процесс приготовления раствора известной концентрации?
11. Что такое кристаллизация?
12. Каким образом проводят операцию точного взвешивания?
13. Какие приборы используют для нагревания, высушивания и прокаливания веществ?
14. Как проводится операция титрования?
15. Каким образом необходимо мыть и сушить химическую посуду?

Часть II

КАЧЕСТВЕННЫЙ АНАЛИЗ

Аналитическая химия – раздел химической науки, теоретически обосновывает методы качественного и количественного анализа, с помощью которых можно судить о качественном составе вещества и устанавливать количественные соотношения элементов и химических соединений данного вещества; является базой для технохимического контроля на предприятиях общественного питания. Анализ вещества, т. е. определение химического состава вещества (или смесей веществ), проводят методами качественного и количественного исследования.

Методами аналитической химии определяют качество сырья, полуфабрикатов, готовой продукции, норм вложения сырья и т. д., что позволяет наиболее рационально использовать сырье, предупреждать возникновение брака и получать продукцию наилучшего качества.

2.1 МЕТОДЫ КАЧЕСТВЕННОГО АНАЛИЗА

Качественный анализ – совокупность химических, физико-химических и физических методов, применяемых для обнаружения элементов, радикалов и соединений, входящих в состав анализируемого вещества или смеси веществ. *Задачей качественного анализа* является выяснение качественного состава вещества, т. е. из каких элементов или ионов состоит данное вещество.

Методы качественного и количественного анализа в зависимости от количества анализируемого вещества делят на: *макрометод* (1–2 мл раствора или 0,1 г вещества); *полумикрометод* (0,05–0,1 мл раствора или 0,1 г вещества); *микрометод* (1–2 капли раствора или 0,001 г вещества). Аналитическая реакция – химический процесс, направленный на определение исследуемых веществ на наличие заданных частиц.

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

Физические методы основаны на изучении физических свойств анализируемого вещества. К этим методам относятся спектральный, рентгеноструктурный, масс-спектрометрический анализы и др. В *физико-химических методах* течение реакции фиксируется измерением определенного физического свойства исследуемого раствора. К этим методам относятся полярография, хроматография и др. К *химическим методам* относятся методы, основанные на использовании химических свойств исследуемых веществ. В качественном анализе используют легковыполнимые, характерные химические реакции, при которых наблюдается появление или исчезновение окрашивания, выделение или растворение осадка, образование газа и др. Реакции должны быть как можно более селективны и высокочувствительны.

Реакции химических методов могут проводиться «сухим» и «мокрым» путем.

Анализ сухим путем – химические реакции, происходящие при накаливании, сплавлении и окрашивании.

Анализ мокрым путем – химические реакции, происходящие в растворах электролитов. Качественный анализ в водных растворах основан на ионных реакциях и позволяет обнаружить катионы или анионы. Основоположником качественного анализа считается Р. Бойль, который ввел представление о химических элементах как о неразлагаемых основных частях сложных веществ и систематизировал все известные в его время качественные реакции.

Признаками аналитической реакции являются: выпадение или растворение осадка, изменение цвета раствора, выделение газообразного вещества, изменение окраски индикатора. При проведении аналитической реакции необходимо придерживаться определенных условий: концентрации реагирующих веществ, реакции среды, температуры. Специфическими называют аналитические реакции, аналитический эффект которых характерен только для одного иона в присутствии других ионов.

Ионы аммония, к примеру, можно обнаружить в смеси ионов, действуя на анализируемые образцы избытком раствора щелочи:



Выделяющийся аммиак легко обнаружить по изменению цвета индикаторной бумаги или органолептически (по запаху).

Чувствительная реакция – реакция, при помощи которой можно открыть наименьшее количество вещества или иона из наименьшего объема раствора.

При помощи *специфических реакций* можно открывать соответствующие ионы непосредственно в отдельных порциях исследуемого вещества. Такой способ называют «дробным».

Систематический ход анализа – это определенная последовательность выполнения аналитических реакций, при которой каждый ион обнаруживают после того, как будут обнаружены и удалены мешающие ионы.

С помощью *групповых реактивов* (определенных химических веществ) из общей смеси катионов можно выделить отдельные группы катионов со сходными аналитическими свойствами – *аналитические группы*.

2.2 КЛАССИФИКАЦИЯ ИОНОВ В КАЧЕСТВЕННОМ АНАЛИЗЕ

При систематическом анализе принято деление катионов и анионов на аналитические группы. В настоящее время принята классификация катионов, разработанная Н. А. Меншуткиным в 1871 г. Все существующие ныне классификации предусматривают разделение катионов на 5 или 6 аналитических групп на основании следующих их свойств:

1. На различии растворимости хлоридов, карбонатов, сульфатов или гидроксидов.
2. На амфотерных свойствах некоторых гидроксидов.
3. На способности ряда гидроксидов образовывать комплексные аммиакаты.

2.2.1 Аналитическая кислотно-основная классификация катионов

В основе кислотно-основной классификации катионов, предложенной С. Д. Бесковым и О. А. Слизковой, лежит их различное отношение к соляной и серной кислотам, к растворам щелочей и аммиака. Катионы делятся на шесть аналитических групп (табл. 1).

Таблица 1

Аналитическая кислотно-основная классификация катионов

№ группы	Катионы	Групповой реагент	Характеристика группы	Характер получаемых соединений
I	K^+ , Na^+ , NH_4^+	нет	хлориды, сульфаты, гидроксиды, растворимые в воде	раствор K^+ , Na^+ , NH_4^+
II	Ag^+ , $[Hg_2]^{2+}$, Pb^{2+}	2 М раствор HCl	хлориды, малорастворимые в воде и в разбавленных кислотах	осадок $AgCl$, Hg_2Cl_2 , $PbCl_2$
III	Ba^{2+} , Ca^{2+} , Sr^{2+} , (Pb^{2+})	1 М раствор H_2SO_4	сульфаты, малорастворимые в воде и в разбавленных кислотах	осадок $BaSO_4$, $CaSO_4$, $SrSO_4$ ($PbSO_4$)
IV	Al^{3+} , Cr^{3+} , Sn^{2+} , Sn^{4+} , Zn^{2+} , As^{2+} , As^{4+} , (Sb^{3+})	4 М раствор NaOH	амфотерные гидроксиды, растворимые в избытке NaOH	раствор AlO_2^- , CrO_2^- , ZnO_2^- , SnO_3^- , AsO_3^- , (SbO_3^-)
V	Mg^{2+} , Fe^{2+} , Fe^{3+} , Mn^{2+} , Sb^{3+} , Sb^{5+} , Bi^{3+}	25 %-ный раствор аммиака	гидроксиды, не растворимые в избытке NaOH и аммиака	осадок $Mg(OH)_2$, $Mn(OH)_2$, $Fe(OH)_2$, $Fe(OH)_3$, $Bi(OH)_3$, $HSbO_2$, $HSbO_3$
VI	Cu^{2+} , Co^{2+} , Cd^{2+} , Hg^{2+} , Ni^{2+}	25 %-ный раствор аммиака	гидроксиды, малорастворимые в избытке NaOH, но растворимые в избытке аммиака	раствор $[Cu(NH_3)_4]^{2+}$, $[Cd(NH_3)_4]^{2+}$, $[Co(NH_3)_6]^{2+}$, $[Ni(NH_3)_6]^{2+}$

Первая аналитическая группа катионов (растворимая группа) включает ионы K^+ , Na^+ и NH_4^+ . Эта группа не имеет группового реагента, так как большинство соединений катионов этой группы хорошо растворимо в воде.

Вторая аналитическая группа катионов (хлоридная группа) включает катионы Ag^+ , $[Hg_2]^{2+}$, Pb^{2+} . Групповым реагентом является соляная кислота, которая осаждает эти катионы в виде малорастворимых хлоридов.

Третья аналитическая группа катионов (сульфатная группа) включает катионы Ba^{2+} , Ca^{2+} , Sr^{2+} . Их групповым реагентом является серная кислота, которая осаждает эти катионы в виде малорастворимых в воде сульфатов.

Четвертая аналитическая группа катионов (амфолитная группа) объединяет катионы Al^{3+} , Cr^{3+} , Sn^{2+} , Sn^{4+} , Zn^{2+} ; As^{2+} , As^{4+} , (Sb^{3+}) . Групповым реагентом служит раствор щелочи, при действии избытка которого образуются растворимые комплексные соединения (гидроксокомплексы).

Пятая аналитическая группа катионов (гидроксидная группа) включает ионы Mg^{2+} , Fe^{2+} , Fe^{3+} , Mn^{2+} , Sb^{3+} , Sb^{5+} , Bi^{3+} . В качестве группового реагента используется 25%-ный раствор аммиака, который осаждает эти катионы в виде гидроксидов, нерастворимых в избытке реагента.

Шестая аналитическая группа катионов (аммиакатная группа) объединяет ионы Cu^{2+} , Co^{2+} , Cd^{2+} , Hg^{2+} , Ni^{2+} . Групповым реагентом является 25%-ный раствор аммиака, при избытке которого образуются растворимые в воде комплексные соединения (аммиакаты).

Анализ смеси катионов I–VI аналитических групп, основанный на кислотно-основной классификации, начинают обычно с обнаружения иона аммония NH_4^+ *дробным методом*.

Систематический анализ начинают с осаждения и отделения хлоридов катионов II аналитической группы. Затем переводят в осадок и отделяют сульфаты катионов III аналитической группы. При обработке раствора, полученного после осаждения катионов II и III аналитических групп, избытком раствора гидроксида натрия в осадок переводят основные по своей природе гидроксиды катионов V и VI групп, а в растворе остаются катионы IV аналитической группы в виде соответствующих гидроксокомплексов.

При обработке концентрированным раствором аммиака осадка, содержащего катионы V и VI аналитических групп, катионы VI аналитической группы образуют растворимые комплексные соединения – аммиакаты, тогда как катионы V аналитической группы остаются в осадке в виде соответствующих гидроксидов.

После разделения катионов на группы с помощью групповых реагентов проводят обнаружение ионов внутри каждой группы.

2.2.2 Аналитическая классификация анионов

Существует несколько различных способов классификации анионов на аналитические группы. Общепринятого разделения анионов на группы не существует.

Наиболее широко применяется классификация анионов, основанная на их способности образовывать малорастворимые соли бария и серебра. Групповыми реагентами в этом случае являются растворы BaCl_2 и AgNO_3 .

Все анионы на основании этого признака могут быть разделены на три группы (табл. 2). Такая классификация анионов значительно облегчает изучение их свойств и аналитическое обнаружение.

Аналитическая классификация анионов

№ группы	Характеристика группы	Анионы	Групповой реагент
1	Соли бария малорастворимы в воде, соли серебра растворимы в кислотах	SO_4^{2-} , SO_3^{2-} , $\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$, CO_3^{2-} , BO_2^- , SiO_3^{2-} , F^- , PO_4^{3-} , AsO_4^{3-} , AsO_3^{3-} , CrO_4^{2-} , $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$, $\text{C}_2\text{O}_4^{2-}$	BaCl_2 в нейтральной или слабощелочной среде
2	Соли серебра малорастворимы в воде и 2 М азотной кислоте	Cl^- , I^- , Br^- , BrO_3^- , JO_3^- , CN^- , SCN^- , S^{2-} , ClO^- , $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{3-}$, $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{4-}$	AgNO_3 , в присутствии 2 М HNO_3
3	Соли бария и серебра растворимы в воде	NO_3^- , NO_2^- , CH_3COO^- , ClO_3^- , MnO_4^- и др.	Группового реагента нет

Разделение ионов и их обнаружение, основанное на последовательном применении групповых реактивов, получило название *систематического хода анализа*. При анализе анионов применяют также *дробный метод*. В этом случае анионы обнаруживаются в отдельных порциях испытуемого раствора с помощью их характерных реакций, устраняя, там где это необходимо, влияние мешающих ионов.

Вопросы и задания

1. В чем заключается задача качественного анализа?
2. Что такое аналитическая реакция? Признаки аналитической реакции.
3. Назвать способы проведения аналитической реакции.
4. Перечислить методы анализа в зависимости от количества и состояния анализируемого вещества.
5. Какие условия необходимо соблюдать при проведении аналитической реакции?
6. Какие реакции называют чувствительными, какие – специфическими?
7. В чем отличие ионов от атомов и молекул?
8. Назвать сильные электролиты класса кислот и оснований.
9. Какие ионы характеризуют свойства кислот, оснований?

2.3 КАЧЕСТВЕННЫЙ АНАЛИЗ КАТИОНОВ

По большей части при анализе катионов присутствие одних ионов мешает определению других, потому что специфические реакции существуют только на отдельные ионы. В связи с этим выявление ионов чаще всего проводят с помощью систематического хода анализа. Если в пробе, которая анализируется, находится небольшое количество катионов и устранить их мешает взаимное влияние, сравнительно несложно, применяют *дробный анализ*.

Существует несколько методов систематического хода анализа катионов:

- ✓ сероводородный,

- ✓ аммиачно-фосфатный,
- ✓ кислотно-основной.

Исторически первым был *сероводородный метод анализа*, предложенный в 1871 году русским ученым М. О. Меншуткиным. В основу разделения катионов на аналитические группы в этом методе положена разная растворимость сульфидов катионов в зависимости от pH среды. Главным недостатком этого метода является применение высокотоксичного гидроген сульфида.

В связи с этим в последнее время чаще применяют аммиачно-фосфатный метод, построенный на разной растворимости фосфатов катионов и кислотно-основной, что основывается на разной растворимости гидроксидов и некоторых солей, образованных катионами и сильными кислотами.

Систематический анализ начинают с предыдущих испытаний, которые выполняют как правило *сухим способом*, с дальнейшим растворением пробы и выявлением некоторых катионов (NH_4^+ , Fe^{2+} , Fe^{3+} и тому подобное). Потом действием K_2CO_3 или Na_2CO_3 на отдельные порции раствора осаждают в виде оксидов, гидроксидов, карбонатов и основных солей катионы II–VI групп, а в растворе обнаруживают ионы Na^+ и K^+ . Из отдельной порции раствора, что анализируют, осаждают катионы II аналитической группы действием раствора 2 моль/дм³ хлоридной кислоты.

Из полученного центрифугата раствором 1 моль/дм³ сульфатной кислоты в присутствии этанола осаждают катионы III аналитической группы в виде сульфатов, а катионы I, IV, V, VI аналитических групп при этом остаются в растворе. Их разделяют действием излишка NaOH в присутствии 3% H_2O_2 . При этом гидроксиды катионов V и VI групп выпадают в осадок, а катионы I, IV групп остаются в растворе. Дальнейшее разделение гидроксидов катионов V и VI групп выполняют действием излишка раствора аммака, который переводит гидроксиды катионов VI аналитической группы в растворимые аммониакалы.

Таким образом, групповой реагент в анализе катионов используют для открытия аналитической группы и отделения катионов этой группы от катионов других аналитических групп.

2.3.1 Лабораторная работа «Реакции и ход анализа смеси катионов группы щелочных металлов и аммония (первая аналитическая группа катионов)»

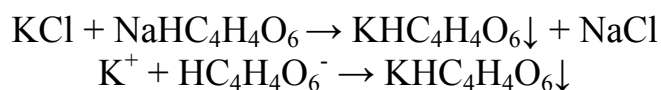
К первой аналитической группе относятся катионы K^+ , Na^+ и NH_4^+ .

В отличие от солей калия и натрия соли аммония разлагаются при нагревании, а поэтому могут быть удалены прокаливанием. Это свойство солей аммония используется для удаления катионов NH_4^+ .

Группового реагента, осаждающего все три катиона данной группы, не имеется.

Частные реакции катиона K^+

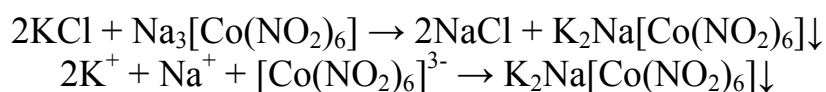
1. *Гидротартрат натрия* $\text{NaHC}_4\text{H}_4\text{O}_6$ дает с растворами солей калия белый кристаллический осадок:



Опыт. В коническую пробирку налейте 4–5 капель раствора соли калия и прибавьте столько же капель раствора гидротартрата натрия. Перемешайте содержимое пробирки стеклянной палочкой – выпадает белый кристаллический осадок.

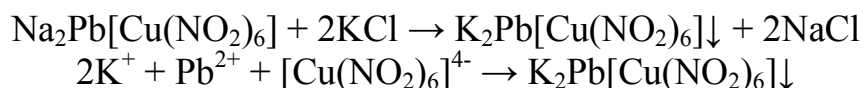
Испытайте действие кислот и щелочей на осадок. Для этого, взмутив раствор, разделите его на три пробы. К первой добавьте 1–2 капли сильной щелочи, ко второй – кислоты. В том и другом случае осадок растворяется.

2. *Гексанитро-(III) кобальтат натрия* $\text{Na}_3[\text{Co}(\text{NO}_2)_6]$ дает с катионами K^+ желтый осадок комплексной соли гексанитро-(III) кобальтата калия-натрия:



Опыт. К капле раствора соли калия прибавьте 1–2 капли раствора гексанитро(III)кобальтата натрия. Образуется осадок ярко-желтого цвета, растворимый в сильных кислотах. Присутствие щелочей мешает реакции, так как щелочи, разлагая реактив, образуют темно-бурый осадок гидроксида кобальта $\text{Co}(\text{OH})_3$. Катион NH_4^+ образует такой же осадок.

3. *Микрорископическая реакция.* Гексанитро-(II) купрат натрия-свинца $\text{Na}_2\text{Pb}[\text{Cu}(\text{NO}_2)_6]$ с катионами K^+ образует кубические кристаллы черного или коричневого цвета состава $\text{K}_2\text{Pb}[\text{Cu}(\text{NO}_2)_6]$:



Опыт. Каплю раствора соли калия поместите на предметное стекло и досуха выпарьте его на горелке. После того как соль остынет, обработайте ее реактивом гексанитро(II)купрата натрия-свинца. Образуются характерные кубические кристаллы.

Условия проведения опыта:

- 1) реакцию проводят при pH 6–7;
- 2) этой реакции мешают ионы NH_4^+ , так как они образуют с реактивом черные кристаллы, как и катионы K^+ .

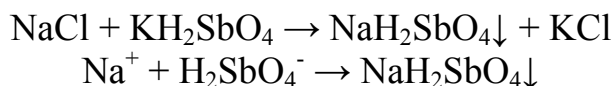
4. *Окрашивание пламени.*

Опыт. Платиновую или нихромовую проволоку тщательно очистить от следов солей прокаливанием. Для этого смочите ее в соляной кислоте и прокалите в пламени спиртовки (до полного исчезновения окраски пламени). Прикоснитесь раскаленной проволокой к кристаллам соли калия. Приставшие к

проволоке крупинки соли внесите в пламя спиртовки. Бледно-фиолетовое окрашивание пламени спиртовки свойственно солям калия.

Частные реакции катиона Na^+

1. Дигидроантимонат калия KH_2SbO_4 образует с катионами Na^+ белый кристаллический осадок дигидроантимоната натрия:



Опыт. Возьмите 5–6 капель раствора соли натрия, прибавьте такой же объем раствора дигидроантимоната калия KH_2SbO_4 и потрите стенки пробирки стеклянной палочкой. Выпадает белый кристаллический осадок дигидроантимоната натрия.

Условия проведения опыта:

1) концентрация раствора натрия должна быть достаточной, поэтому разбавленные растворы упаривают;

2) среда раствора должна быть нейтральной или слабощелочной. Кислоты разлагают дигидроантимонат калия с образованием белого аморфного осадка метасурьмяной кислоты HSbO_3 :



Поэтому появление аморфного осадка еще не говорит о присутствии катионов Na^+ в растворе;

3) реакцию надо вести на холоде;

4) Открываемый минимум 0,3 мг.

2. Микрорентгенофлуоресцентная реакция.

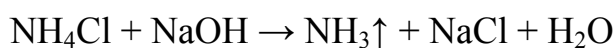
Опыт. Поместите на предметное стекло каплю раствора соли натрия. Осторожно выпарьте ее досуха. Охлажденный осадок обработайте каплей раствора уранилацетата $\text{UO}_2(\text{CH}_3\text{COO})_2$. Рассмотрите под микроскопом образовавшиеся правильной тетраэдрической или октаэдрической формы кристаллы натрийуранилацетата $\text{NaCH}_3\text{COO}\cdot\text{UO}_2(\text{CH}_3\text{COO})_2$.

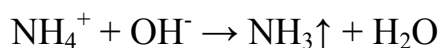
3. Окрашивание пламени.

Опыт. Очистите платиновую или нихромовую проволоку, смочите ее исследуемым раствором и внесите в бесцветное пламя спиртовки. Пламя спиртовки окрашивается в желтый цвет. Реакция очень чувствительна, поэтому о присутствии натрия можно судить лишь в том случае, если интенсивно-желтая окраска не исчезнет через 10–15 с.

Частные реакции катиона NH_4^+

1. Щелочи разлагают соли аммония с выделением газообразного аммиака:



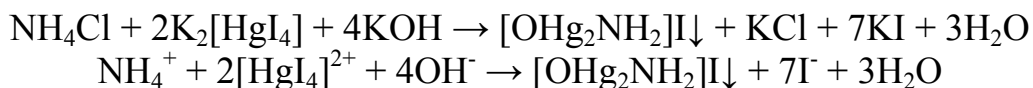


Опыт. На часовое стекло поместите 2–3 капли раствора соли аммония и 3–4 капли раствора щелочи и слегка нагрейте. Обратите внимание на запах выделяющегося газа. Обнаружить аммиак можно влажной красной лакмусовой бумажкой.

Условия проведения опыта:

- 1) реакцию следует проводить при $\text{pH} > 9$;
- 2) раствор необходимо нагревать;
- 3) влажную индикаторную бумажку надо держать так, чтобы она не касалась стенок пробирки и жидкости;
- 4) в качестве индикатора применяют фенолфталеиновую бумажку, которая краснеет в присутствии катиона NH_4^+ .

2. Реактив Несслера (смесь комплексной соли $\text{K}_2[\text{HgI}_4]$ и KOH) образует с катионом NH_4^+ красно-бурый осадок:



Опыт. К капле разбавленного раствора соли аммония на предметном стекле добавьте 1–2 капли реактива Несслера, при этом выпадает осадок.

Условия проведения опыта:

- 1) при выполнении опыта необходимо брать избыток реактива Несслера, так как осадок растворим в солях аммония;
- 2) открытию катиона NH_4^+ мешают катионы Fe^{3+} , Cr^{3+} , Co^{2+} , Ni^{2+} и др.;
- 3) в присутствии этих катионов реакцию ведут, добавляя 50%-ный раствор тартрата калия $\text{KNaC}_4\text{H}_4\text{O}_6$, который с большинством указанных катионов дает комплексные соединения.

КОНТРОЛЬНАЯ ЗАДАЧА. Анализ смеси катионов первой группы

Ход анализа:

1. Катион NH_4^+ можно открыть в присутствии катионов K^+ и Na^+ реактивом Несслера или реакцией с гидроксидом натрия.

Открытию катионов K^+ и Na^+ мешает катион NH_4^+ . Поэтому, если в исследуемом растворе обнаружен катион NH_4^+ , перед открытием катионов K^+ и Na^+ его следует удалить из раствора. Для этого возьмите 15–20 капель исследуемого раствора, поместите в фарфоровую чашку и выпарьте досуха. Остаток прокалите до полного прекращения выделения белого «дыма». Охладите содержимое и обработайте 8–10 каплями дистиллированной воды, тщательно перемешайте, после этого проверьте на полноту удаления солей аммония. Только после отрицательной реакции на реактив Несслера можно приступить к открытию катионов.

2. Обнаружение катиона K^+ . На 2–3 капли исследуемого раствора подействуйте 3–4 каплями раствора гексанитро-(III) кобальтата натрия $Na_3[Co(NO_2)_6]$, дайте постоять. Желтый осадок гексанитро(III)кобальтата калия-натрия $K_2Na[Co(NO_2)_6]$ укажет на присутствие катиона K^+ .

Проверьте реакцию на катион K^+ гексанитро(II)купрата натрия-свинца $Na_2Pb[Cu(NO_2)_6]$ и рассмотрите осадок под микроскопом.

3. Катион Na^+ обнаруживается дигидроантимонатом калия KH_2SbO_4 в присутствии катионов K^+ . Возьмите 3–4 капли сконцентрированного путем выпаривания исследуемого раствора, прибавьте в пробирку такое же количество дигидроантимоната калия KH_2SbO_4 и потрите о стенки пробирки стеклянной палочкой. Убедитесь, что осадок кристаллический. Не забудьте соблюсти все условия открытия катиона Na^+ .

Две капли исследуемого раствора выпарьте досуха на предметном стекле, дайте им остыть и обработайте каплей раствора уранилацетата $UO_2(CH_3COO)_2$. Рассмотрите под микроскопом выпавшие кристаллы. Следовательно, катионы NH_4^+ и Na^+ можно открыть в отдельных пробах анализируемого раствора в присутствии катиона K^+ .

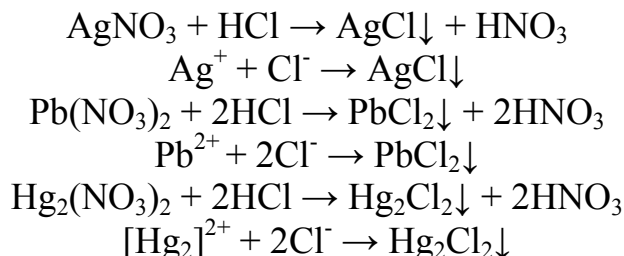
После проведения работы сделайте вывод о присутствии катионов первой группы в исследуемом растворе.

Вопросы и задания:

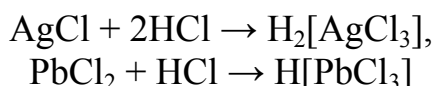
1. Определите цели и задачи качественного анализа.
2. Какие методы качественного анализа вам известны?
3. Систематизируйте сведения о роли русских ученых в развитии аналитической химии.
4. Дайте краткую характеристику различным системам качественного анализа.
5. Раскройте суть понятий: групповые реактивы, частные реакции, специфические реакции.
6. Запишите частные реакции катионов первой аналитической группы.
7. Почему при обнаружении катионов необходимо удалить из раствора ионы NH_4^+ ? Как выполняется это отделение?
8. Почему открытие катиона калия гидротартратом натрия $NaHC_4H_4O_6$ должно проводиться в нейтральной среде? Напишите уравнения реакции.
9. Почему осаждение катиона Na^+ в виде дигидроантимоната натрия NaH_2SbO_4 должно проводиться в нейтральной, а не в кислой или щелочной среде?
10. Почему для полноты осаждения катиона K^+ следует использовать не свободную винную кислоту, а ее натриевую соль? Напишите уравнения реакций.
11. Почему перед открытием катиона K^+ необходимо удалить катион NH_4^+ ?

2.3.2 Лабораторная работа «Реакции и ход анализа смеси катионов группы хлороводородной кислоты (вторая аналитическая группа катионов)»

Ко второй группе относятся катионы Ag^+ , Pb^{2+} и $[\text{Hg}_2]^{2+}$. Групповой реагент – хлороводородная кислота. Катионы Ag^+ , Pb^{2+} и $[\text{Hg}_2]^{2+}$ при взаимодействии с ней образуют труднорастворимые в воде и в разбавленных кислотах осадки:

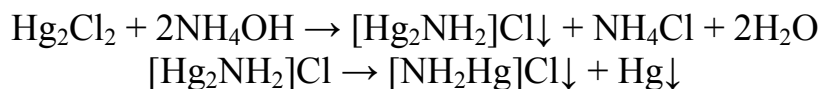


Следует избегать избытка и использования концентрированной хлороводородной кислоты, так как могут образоваться растворимые комплексные соединения:



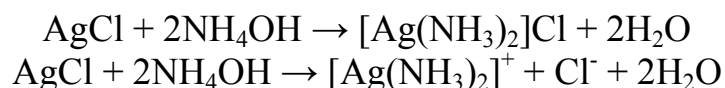
При температуре воды 100°C растворимость хлорида свинца увеличивается в 3 раза, в то время как растворимость хлорида серебра и хлорида ртути практически остается прежней. Это свойство используется для отделения катиона Pb^{2+} от катионов $[\text{Hg}_2]^{2+}$ и Ag^+ .

Хлорид ртути при взаимодействии с раствором аммиака образует хлорид димеркураммония, который неустойчив и разлагается на малорастворимый меркураммоний и металлическую ртуть, которая придает осадку черный цвет:



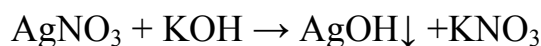
Это позволяет отделить катион $[\text{Hg}_2]^{2+}$ от катиона Ag^+ .

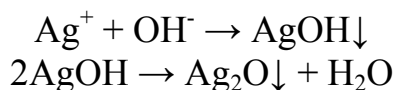
Хлорид аммиака хорошо растворим под действием аммиака с образованием комплексной соли:



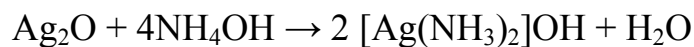
Частные реакции катиона Ag^+

1. Гидроксиды калия и натрия KOH и NaOH образуют с катионом Ag^+ бурый осадок оксида серебра Ag_2O :

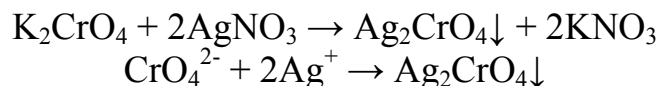




Оксид серебра (I) растворяется в растворе аммиака NH_3 :



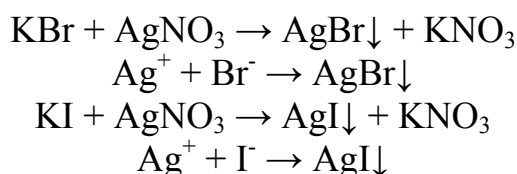
2. *Хромат калия* K_2CrO_4 дает с катионом Ag^+ осадок хромата серебра Ag_2CrO_4 кирпично-красного цвета:



Условия проведения опыта:

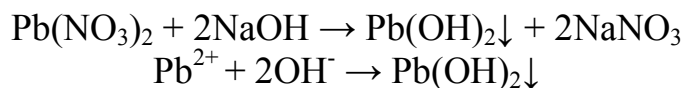
- 1) реакцию следует проводить при pH 6,5–7,5;
- 2) в аммиачной и сильноокислой среде осадок не образуется;
- 3) ионы Pb^{2+} , Ba^{2+} и др., образующие с CrO_4^{2-} осадки, мешают проведению реакции.

3. *Бромид и иодид калия* KBr и KI образуют с катионом Ag^+ бледно-желтый осадок бромида серебра AgBr и желтый осадок иодида серебра AgI :

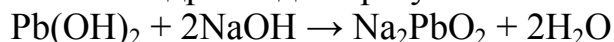


Частные реакции катиона Pb^{2+}

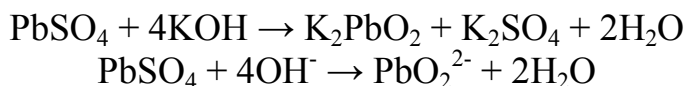
1. *Гидроксиды KOH и NaOH* образуют с катионами Pb^{2+} белый осадок $\text{Pb}(\text{OH})_2$, растворимый как в кислотах, так и в концентрированных растворах гидроксидов:



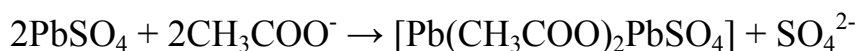
При действии избытка гидроксида образуется плумбит натрия:



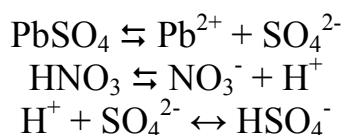
2. *Серная кислота и сульфаты осаждают катионы Pb^{2+}* , выпадает белый осадок PbSO_4 . При нагревании сульфатов свинца с растворами гидроксидов образуются плумбиты:



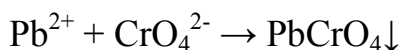
Сульфат свинца растворяется также в 30%-ном растворе ацетата аммония:



Кислоты азотная и хлороводородная повышают растворимость сульфата свинца, так как ионы H^+ связываются ионами SO_4^{2-} с образованием аниона HSO_4^- :

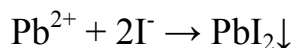


3. Хромат калия K_2CrO_4 и дихромат калия $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ образуют с катионами Pb^{2+} малорастворимый хромат свинца желтого цвета:



Хромат свинца растворим в гидроксидах, но нерастворим в уксусной кислоте.

4. Ион I^- образует с катионом Pb^{2+} желтый осадок:



Опыт. Получите осадок иодида свинца PbI_2 , возьмите часть его и прибавьте несколько капель воды и 2 н. раствора уксусной кислоты и нагрейте. Осадок растворяется, но при охлаждении вновь образуется в виде блестящих золотистых кристалликов.

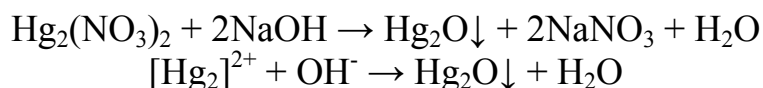
Условия проведения опыта:

- 1) Реакцию проводят при pH 3–5;
- 2) В избытке KI осадок PbI_2 растворяется, образуя комплексное соединение $\text{K}_2[\text{PbI}_4]$;
- 3) Эта реакция катионов Pb^{2+} позволяет открыть их в присутствии катионов всех аналитических групп;
- 4) Дифенилтиокарбазон (дитизон) образует с солями свинца внутрикомплексное соединение, окрашенное в кирпично-красный цвет. Реакция чувствительная.

Частные реакции катиона $[\text{Hg}_2]^{2+}$

Растворы солей ртути (I) содержат группировку $-\text{Hg}-\text{Hg}-$, при диссоциации образуют сложные катионы $[\text{Hg}_2]^{2+}$, в которых ртуть имеет степень окисления Hg^+ , так как два положительных заряда приходятся в этом ионе на два атома ртути. Все соли ртути ядовиты.

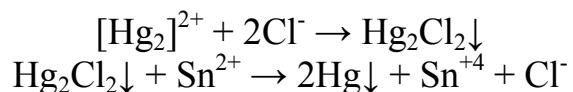
1. Гидроксиды образуют с катионом $[\text{Hg}_2]^{2+}$ черный осадок оксида ртути (I):



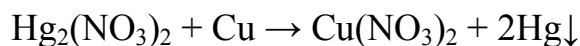
Раствор аммиака с катионом $[\text{Hg}_2]^{2+}$ образует хлорид димеркураммония $[\text{Hg}_2\text{NH}_2]\text{Cl}$.

2. Хромат калия K_2CrO_4 дает с катионами $[\text{Hg}_2]^{2+}$ красный осадок Hg_2CrO_4 , нерастворимый в гидроксидах и в разбавленной азотной кислоте.

3. Восстановление $[\text{Hg}_2]^{2+}$ до металлической ртути. При действии на каплю раствора соли ртути (I) 2–3 каплями свежеприготовленного раствора хлорида олова SnCl_2 образуется белый осадок, который при стоянии темнеет вследствие восстановления ионов $[\text{Hg}_2]^{2+}$ до металлической ртути:



Опыт. На медную пластинку поместите каплю раствора соли ртути (I) и дайте постоять. Через некоторое время на пластинке образуется серое пятно – металлическая ртуть. Обмойте пластинку водой и протрите пятно тряпочкой или фильтровальной бумагой, оно становится блестящим:



Условия проведения опыта:

- 1) медная пластинка должна быть предварительно очищена наждачной бумагой;
- 2) через 2–3 минуты после нанесения раствора оксида ртути (I) на пластинку полученное серое пятно надо протереть фильтровальной бумагой;
- 3) сильные окислители мешают проведению реакции;
- 4) ионы Hg^{2+} , восстанавливающиеся этой реакцией, должны быть удалены (**работа проводится в вытяжном шкафу!**);
- 5) дифенилкарбазон с катионами ртути $[\text{Hg}_2]^{2+}$ дает соединение фиолетового или синего цвета.

4. Реакция с дифенилкарбазоном.

Опыт. Поместите на предметное стекло каплю исследуемого раствора и прибавьте туда каплю 2%-ного раствора азотной кислоты и каплю дифенилкарбазона. Если в растворе имеются катионы $[\text{Hg}_2]^{2+}$, то капля окрашивается в синий или фиолетовый цвет. Такую же окраску дают катионы ртути (II) и ионы CrO_4^{2-} .

Условия проведения опыта:

- 1) катионы Hg^{2+} и анионы CrO_4^{2-} должны быть удалены;

2) в нейтральных и уксуснокислых растворах катионы Cu^{2+} , Fe^{2+} , Fe^{3+} , Cr^{3+} , Co^{2+} также дают окрашенные соединения.

КОНТРОЛЬНАЯ ЗАДАЧА. Анализ смеси катионов второй группы

Ход анализа

Практически нет ни одного реактива, которым можно было бы открывать тот или иной катион второй группы в присутствии других катионов. Поэтому необходимо применить систематический ход анализа, т. е. последовательно выделить каждый катион из этой смеси и затем открывать их.

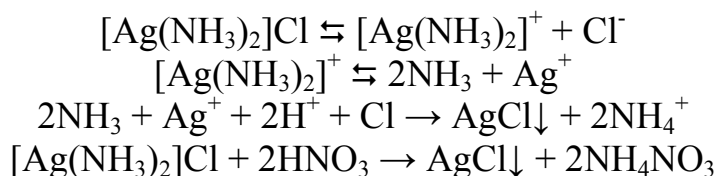
В пробирку поместите 20–30 капель исследуемого раствора и, помешивая, добавьте 2 н. раствор хлороводородной кислоты. Через 1–2 минуты осадок отцентрифугируйте и промойте холодной водой, содержащей несколько капель 2 н. раствора хлороводородной кислоты. Центрифугат и промывные воды не используются. Осадок обработайте 2–3 раза горячей водой и центрифугируйте. При этом хлорид свинца PbCl_2 переходит в раствор, а хлорид серебра AgCl и хлорид ртути Hg_2Cl_2 остаются в осадке.

В центрифугате открывают катион Pb^{2+} , а в осадке – катионы Ag^+ и $[\text{Hg}_2]^{2+}$.

1. Открытие катиона Pb^{2+} . К 3–5 каплям центрифугата добавьте такое же количество раствора иодида калия – образуется желтый осадок иодида свинца PbI_2 , который при нагревании растворяется, а при охлаждении вновь выпадает в виде золотисто-желтых кристаллов.

2. Открытие катиона $[\text{Hg}_2]^{2+}$. К оставшемуся осадку в пробирке (или на фильтре) прилейте 5–7 капель раствора аммиака и перемешайте. Если присутствует катион $[\text{Hg}_2]^{2+}$, то осадок чернеет. Хлорид серебра под действием раствора аммиака переходит в раствор в виде комплексной соли, а соль $[\text{NH}_2\text{Hg}]\text{Cl}$ и ртуть остаются. Отделите осадок.

3. Открытие катиона Ag^+ . Центрифугат разделите на две части и к одной из них прилейте раствор иодида калия KI , а к другой – азотной кислоты. При наличии катиона Ag^+ в первой пробирке выпадает желтый осадок иодида серебра AgI , во второй – белый осадок хлорида серебра AgCl . В том и другом случае происходит разрушение комплекса:



Еще более чувствительной реакцией является реакция с $(\text{NH}_4)_2\text{S}$.

Вопросы и задания:

1. Какие катионы относятся ко второй аналитической группе?
2. Напишите реакции катионов второй аналитической группы с групповым реагентом.

3. Перечислите частные реакции и специфические реакции катионов второй аналитической группы.

4. Что представляет собой такая характеристика, как чувствительность аналитических реакций? Каковы ее показатели?

5. Каковы основные условия обнаружения ионов в растворе?

6. Предложите схему анализа раствора, содержащего следующие ионы: Pb^{2+} ; $[\text{Hg}_2]^{2+}$. Напишите уравнения аналитических реакций и укажите условия их проведения.

7. При действии группового реагента на катионы второй группы получаются осадки – хлориды соответствующих катионов: AgCl , Hg_2Cl_2 , PbCl_2 . Какова растворимость хлоридов в воде и как это используется в анализе?

8. Какова роль азотной кислоты при открытии катиона Ag^+ ?

9. Почему при действии иона Cl^- на комплексный ион $[\text{Ag}(\text{NH}_3)_2]^+$ осадок не образуется, а при действии иона I^- выпадает?

10. Какие реакции и в какой последовательности будут протекать, если смесь солей AgCl , AgBr и AgI обработать водным раствором аммиака?

2.3.3 Лабораторная работа «Реакции и ход анализа смеси катионов группы серной кислоты (третья аналитическая группа катионов)»

К третьей группе относятся катионы Ba^{2+} , Sr^{2+} , Ca^{2+} . Разбавленная серная кислота – групповой реагент.

Поскольку произведение растворимости CaSO_4 равно $9,1 \cdot 10^{-6}$, то осаждение ионов Ca^{2+} разбавленной серной кислотой происходит не полностью. Чтобы не «потерять» катион Ca^{2+} при анализе, необходимо проводить проверочные реакции на катион Ca^{2+} после осаждения катионов третьей группы групповым реагентом или вести осаждение катионов этой группы смесью серной кислоты с этанолом.

Реакция с групповым реагентом

Опыт. Возьмите три центрифужные пробирки, прибавьте по 3–5 капель растворов солей: в первую – хлорида бария, во вторую – хлорида стронция, в третью – хлорида кальция, добавьте в каждую из них по 3 капли раствора серной кислоты, нагрейте на водяной бане и наблюдайте за образованием осадков.

С повышением температуры растворимость солей BaSO_4 , SrSO_4 , CaSO_4 изменяется мало, более полное осаждение происходит при стоянии в течение 20 минут. Проверьте растворимость в соляной и азотной кислотах.

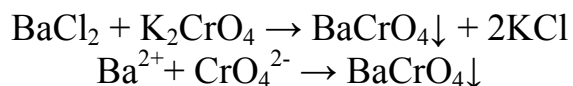
После охлаждения в пробирку, содержащую сульфат кальция CaSO_4 , добавьте 5 капель ацетона и этилового спирта и проверьте, увеличивается ли количество осадка. Дайте объяснение.

Карбонат натрия и другие растворимые соли угольной кислоты дают с катионами Ba^{2+} , Sr^{2+} и Ca^{2+} белые осадки, растворимые в кислотах (HCl , HNO_3 , CH_3COOH). Проверьте действие раствора карбоната натрия Na_2CO_3 или карбо-

ната аммония $(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$ на катионы Ba^{2+} , Sr^{2+} и Ca^{2+} и исследуйте растворимость образовавшихся осадков в соляной и уксусной кислотах.

Частные реакции катиона Ba^{2+}

1. Хромат калия K_2CrO_4 дает с катионом Ba^{2+} желтый осадок хромата бария BaCrO_4 , нерастворимый в уксусной кислоте, но растворимый в сильных кислотах:

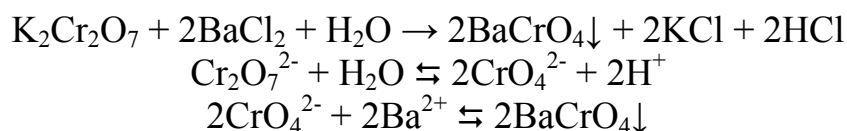


Опыт. Возьмите в пробирку 3 капли раствора хлорида бария BaCl_2 или нитрата бария $\text{Ba}(\text{NO}_3)_2$, добавьте 3 капли раствора хромата калия K_2CrO_4 и 3 капли раствора уксусной кислоты. Нагрейте на водяной бане. При нагревании выпадает желтый кристаллический осадок хромата бария BaCrO_4 .

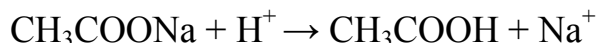
Условия проведения опыта:

- 1) реакция проводится в нейтральной или слабокислой среде;
- 2) выпадению осадка способствует нагревание;
- 3) катионы Pb^{2+} и др., дающие с хромат-ионом осадки, мешают проведению реакции.

2. Дихромат калия $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ дает с катионом бария также желтый осадок хромата бария:



При взаимодействии дихромат-аниона с водой образуются ионы H^+ , придающие раствору кислую реакцию. Для связывания ионов H^+ добавляют ацетат натрия:



В образующейся уксусной кислоте хромат бария не растворяется.

Опыт. Возьмите в пробирку 3 капли раствора хлорида бария BaCl_2 или нитрата бария $\text{Ba}(\text{NO}_3)_2$, добавьте 3 капли раствора дихромата калия и 4–5 капель раствора ацетата натрия CH_3COONa , нагрейте на водяной бане. При этом выпадает желтый кристаллический осадок хромата бария BaCrO_4 .

Условия проведения опыта:

- 1) Реакцию следует проводить при избытке ацетата натрия (для полноты осаждения иона Ba^{2+});
- 2) Ионы Sr^{2+} и Ca^{2+} в присутствии ацетатного буферного раствора не мешают открытию иона Ba^{2+} .

Следовательно, для осаждения иона Ba^{2+} и отделения его от катионов стронция и кальция можно применять как хромат-ионы, так и дихромат-ионы.

Проверьте растворимость хроматов бария, стронция и кальция следующим опытом.

Опыт. Возьмите три пробирки и поместите в каждую по 3 капли растворов хлорида бария, хлорида стронция, хлорида кальция и добавьте в каждую по капле раствора хромата калия и по капле раствора уксусной кислоты. Жидкости в пробирках перемешайте стеклянной палочкой и наблюдайте за результатами реакции. Прodelайте такой же опыт, но вместо уксусной кислоты добавьте 2–3 капли соляной кислоты.

3. *Окрашивание пламени.* Летучие соли бария окрашивают бесцветное пламя в желто-зеленый цвет.

Частные реакции катиона Sr^{2+}

Катион Sr^{2+} не имеет специфических реакций.

1. *Гипсовая вода* (насыщенный водный раствор гипса ($\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$)) образует с катионом Sr^{2+} осадок сульфата стронция SrSO_4 .

Опыт. В пробирку налейте 4 капли раствора нитрата стронция $\text{Sr}(\text{NO}_3)_2$, добавьте 5–6 капель гипсовой воды, нагрейте на водяной бане и наблюдайте образование осадка.

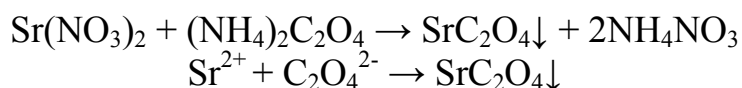
Условия проведения опыта:

1) Реакция с гипсовой водой может применяться при отсутствии катионов Ba^{2+} , а также катионов, которые дают труднорастворимые осадки с анионом SO_4^{2-} ;

2) Нагревание ускоряет образование осадка;

3) Так как осадок SrSO_4 появляется не сразу, то следует дать постоять смеси 10 – 15 минут.

2. *Оксалат аммония* $(\text{NH}_4)_2\text{C}_2\text{O}_4$ осаждает катион Sr^{2+} в виде белого осадка:

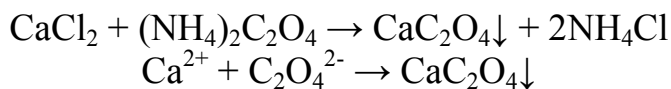


3. *Окрашивание пламени.* Соли стронция окрашивают бесцветное пламя в карминово-красный цвет.

Частные реакции катиона Ca^{2+}

Для открытия катиона Ca^{2+} используют общеполитические реакции, из которых можно применить следующие.

1. *Оксалат аммония* $(\text{NH}_4)_2\text{C}_2\text{O}_4$ (и другие растворимые соли щавелевой кислоты) образует с катионом Ca^{2+} белый кристаллический осадок:



Опыт. В пробирку налейте 3 капли раствора CaCl_2 и добавьте каплю раствора уксусной кислоты, затем прилейте 3 капли оксалата аммония $(\text{NH}_4)_2\text{C}_2\text{O}_4$ и 1–2 капли раствора аммиака. Выпадает белый кристаллический осадок.

Условия проведения опыта:

1) вначале осаждение лучше вести при pH 5–6, а затем при pH 7–8.

2) катионы Ba^{2+} и Sr^{2+} мешают проведению реакции. Оксалат кальция нерастворим, оксалат бария растворяется в уксусной кислоте несколько в большей степени, чем оксалат стронция.

Оксалат бария, стронция, кальция растворимы в сильных минеральных кислотах.

Опыт. Возьмите три пробирки, в каждую налейте по 3 капли растворов хлорида бария, хлорида стронция, хлорида кальция и прилейте в каждую по 3–4 капли раствора оксалата аммония $(\text{NH}_4)_2\text{C}_2\text{O}_4$. Наблюдайте образование осадков. После этого добавьте в каждую пробирку по 6 капель раствора уксусной кислоты и посмотрите, где будет происходить частичное растворение осадка. Затем повторите опыт, но вместо уксусной кислоты добавьте 6 капель раствора соляной кислоты. Отметьте, что происходит с осадками.

2. *Микрокристаллоскопическая реакция.* Образование осадка сульфата кальция $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ при взаимодействии катиона Ca^{2+} с серной кислотой можно легко заметить, если проводить реакцию на предметном стекле, наблюдая выпавшие кристаллы под микроскопом.

Опыт. Одну каплю раствора соли кальция поместите на предметное стекло, добавьте каплю 2 н. раствора серной кислоты и осторожно нагрейте на маленьком пламени спиртовки до появления белой каймы.

По краям капли образуются игольчатые кристаллы в виде пучков или звездочек.

При наличии в растворе катионов Ba^{2+} и Sr^{2+} поступают следующим образом: в пробирку вносят 3–4 капли испытуемого раствора, добавляют 4 капли 2 н. раствора серной кислоты, нагревают 5–6 минут на водяной бане, при этом ионы Ba^{2+} и Sr^{2+} переходят в осадок, а ионы Ca^{2+} остаются в растворе. Осадок отделяют центрифугированием (фильтрованием). Каплю центрифугата помещают на предметное стекло и упаривают до появления белой каймы, а затем рассматривают полученные кристаллы под микроскопом.

3. *Окрашивание пламени.* Летучие соли кальция окрашивают пламя спиртовки в кирпично-красный цвет.

КОНТРОЛЬНАЯ ЗАДАЧА. Анализ смеси катионов третьей группы

Ход анализа

Ввиду того, что дихромат калия $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ дает в уксуснокислой среде осадок только с катионом Ba^{2+} , то обычно катионы Ba^{2+} отделяют от катионов Sr^{2+} и Ca^{2+} , добавляя к испытуемому раствору ацетат натрия и раствор дихромата калия $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$. При этом катионы Ba^{2+} переходят в осадок в виде BaCrO_4 , а ка-

тионы Sr^{2+} и Ca^{2+} и избыток хромат-ионов CrO_4^{2-} остаются в растворе. Осадок отфильтровывают или отделяют центрифугированием и проверяют полноту отделения.

К части центрифугата добавляют гипсовую воду и нагревают на водяной бане 7–10 минут; если при стоянии выпадает осадок, то в растворе находятся катионы Sr^{2+} .

Если в растворе есть катионы Sr^{2+} , то к центрифугату (фильтрату), который не содержит гипсовой воды, добавляют раствор карбоната натрия и отделяют осадок карбонатов SrCO_3 и CaCO_3 , промывают его два раза дистиллированной водой, растворяют в уксусной кислоте. К раствору добавляют сульфат аммония, при этом катионы Sr^{2+} образуют осадок сульфата стронция SrSO_4 , а катионы Ca^{2+} (в значительной мере) остаются в растворе в виде комплексной соли $(\text{NH}_4)_2[\text{Ca}(\text{SO}_4)_2]$.

Обнаружение и отделение катионов Ba^{2+} . В коническую пробирку берут 3 капли испытуемого раствора, прибавляют 3–4 капли ацетата натрия и 3 капли раствора дихромата калия $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$. Если осадок образуется, то это указывает на присутствие катионов Ba^{2+} . Для удаления катионов Ba^{2+} берут в коническую пробирку 5–6 капель анализируемого раствора, 5–6 капель раствора уксусной кислоты и 5–6 капель раствора дихромата калия $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$, перемешивают стеклянной палочкой, дают стоять 2–3 минуты и отделяют осадок (центрифугированием или фильтрованием).

Обнаружение катионов Sr^{2+} . Центрифугат (или фильтрат) после проверки на полноту осаждения катионов Ba^{2+} в количестве 2–3 капель помещают в пробирку, при помощи пипетки добавляют 2–3 капли гипсовой воды, нагревают на водяной бане до 70°C и дают стоять 15–20 минут. Образование осадка говорит о присутствии в испытуемом растворе катионов Sr^{2+} . Последний проверяют на пламя. Карминово-красное окрашивание указывает на присутствие катионов Sr^{2+} .

Обнаружение катионов Ca^{2+} . 4–5 капель центрифугата (после отделения катионов Sr^{2+}) вносят в коническую пробирку, добавляют равный объем раствора карбоната натрия, перемешивают стеклянной палочкой. Образовавшийся осадок карбонатов стронция и кальция отделяют и промывают дистиллированной водой (с целью удаления избытка хромат-ионов), растворяют в уксусной кислоте и добавляют раствор сульфата аммония $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$. При этом катион Sr^{2+} осаждается в виде SrSO_4 , а Ca^{2+} остается в основном растворе. Осадок отделяют, а фильтрат (центрифугат) делят на две части.

К первой половине добавляют раствор оксалата аммония $(\text{NH}_4)_2\text{C}_2\text{O}_4$, а ко второй половине прибавляют ацетон или спирт.

Появление осадка указывает на наличие катионов Ca^{2+} .

Дробный ход анализа при открытии катионов третьей группы применять нецелесообразно.

Вопросы и задания:

1. Какие катионы относятся к третьей аналитической группе?

2. Напишите реакции катионов третьей аналитической группы с групповым реагентом.
3. Перечислите частные реакции и специфические реакции катионов третьей аналитической группы.
4. Составьте схему анализа катионов третьей аналитической группы.
5. Каковы аналитические сигналы обнаружения катионов третьей аналитической группы?
6. Какие ионы препятствуют обнаружению катионов третьей аналитической группы?
7. Какой ион следует определять первым: ион Ca^{2+} или ион Ba^{2+} ? Почему?
8. При действии группового реагента на катионы третьей группы получаются осадки – сульфаты соответствующих катионов. Какова растворимость сульфатов в воде и как это используется в анализе?
9. Какова роль дихромат калия при открытии катиона Ba^{2+} ?
10. Каким образом проводят обнаружение катионов Sr^{2+} ?
11. Какие реакции и в какой последовательности будут протекать при обнаружении и отделении катионов Ba^{2+} ?

2.3.4 Лабораторная работа «Контрольная задача. Анализ смеси катионов первой, второй и третьей групп»

Ход анализа

В отдельной пробе открывают катион NH_4^+ нагреванием с раствором гидроксида натрия (табл. 3).

Анализируемую смесь делят на две части. Первую половину используют для контрольных определений. В коническую пробирку берут 30 капель (1,5 мл) исследуемого раствора, добавляют 3–4 капли концентрированной соляной кислоты, перемешивают стеклянной палочкой и центрифугируют. Осадок промывают водой (15–20 капель), подкисленной 2 н. раствором соляной кислоты (для понижения растворимости хлорида свинца PbCl_2).

Таблица 3

Систематический ход анализа смеси катионов первой, второй и третьей групп (раствор без осадка)

1. В отдельной пробе определяют катион NH_4^+ нагреванием с раствором NaOH	
2. К исследуемому раствору добавляют 2 н. раствор HCl . Центрифугируют, промывают осадок 0,5%-ным раствором соляной кислоты	
3. Осадок (I) AgCl , Hg_2Cl_2 и PbCl_2 анализируют	4. Центрифугат (I) содержит катионы Ba^{2+} , Ca^{2+} , Sr^{2+} , Pb^{2+} , K^+ , Na^+ и NH_4^+ . Добавляют $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$, дают стоять и центрифугируют
5. Осадок (II) BaSO_4 , SrSO_4 , CaSO_4 , PbSO_4 обрабатывают горячим 30%-ным раствором $\text{CH}_3\text{COONH}_4$, удаляют PbSO_4 ,	6. Центрифугат (II) K^+ , Na^+ , NH_4^+ , Ca^{2+} : а) открывают Ca^{2+} в отдельной пробе ацетоном или спиртом. Проверяют на пламя; б) отделяют катионы Ca^{2+} действием K_2CO_3 . Осадок

центрифугируют, промывают водой	CaCO ₃ отфильтровывают, а в фильтрате открывают катионы Na ⁺ действием KH ₂ SbO ₄ и реакцией окрашивания пламени;
7. Осадок (III) BaSO ₄ , SrSO ₄ , CaSO ₄ переводят в карбонаты обработкой K ₂ CO ₃	в) из другой порции фильтрата (II) удаляют ионы Ca ²⁺ действием Na ₂ CO ₃ . Осадок CaCO ₃ отфильтровывают и отбрасывают. Из фильтрата выпариванием и прокаливанием осадка удаляют ионы NH ₄ ⁺ . Оставшийся осадок растворяют в небольшом объеме воды и открывают катионы K ⁺ действием Na ₃ [Co(NO ₂) ₆] или NaHC ₄ H ₄ O ₆
8. Центрифугат (III) отбрасывают	

Осадок (I) состава AgCl, PbCl₂, Hg₂Cl₂ анализируют, как указано в *лабораторной работе 2.3.2*. Центрифугат (I) содержит катионы I и III групп и некоторое количество катионов Pb²⁺. К центрифугату (I) приливают 12–15 капель раствора сульфата аммония (NH₄)₂SO₄, нагревают 5–6 минут на кипящей водяной бане, дают отстояться 10 минут и центрифугируют. Осадок (II) обрабатывают 30%-ным раствором ацетата аммония при нагревании до полного удаления сульфата свинца. После этого осадок (III) сульфатов BaSO₄, SrSO₄ и CaSO₄ промывают два раза дистиллированной водой, переносят в фарфоровую чашку, добавляют 3–4 мл раствора карбоната калия K₂CO₃ (10 н.) и кипятят 5 минут, нагревая на маленьком пламени спиртовки. После охлаждения в фарфоровую чашку добавляют 2 мл воды, перемешивают, дают отстояться и прозрачный слой жидкости сливают. Затем снова добавляют 3 мл раствора карбоната калия K₂CO₃, опять нагревают 5 минут и фильтруют (центрифугируют). Осадок промывают теплой водой до полного удаления ионов SO₄²⁻. Осадок растворяют на фильтре (или в пробирке) в 10–12 каплях уксусной кислоты и разбавляют его 6–8 каплями дистиллированной воды. Катионы Ba²⁺, Sr²⁺ и Ca²⁺ открывают по способу, изложенному в *лабораторной работе 2.3.3*. Центрифугат (II) может содержать катионы Ca²⁺, K⁺, Na⁺ и NH₄⁺. Обнаружение их проводят частными реакциями.

Вопросы и задания:

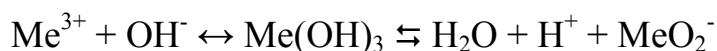
1. Составьте схему анализа смеси катионов первой, второй и третьей аналитических групп из раствора без осадка.
2. Каковы аналитические сигналы обнаружения катионов первой, второй и третьей аналитических групп?
3. Предложите схему анализа раствора, содержащего следующие ионы: Ca²⁺; Ba²⁺. Напишите уравнения аналитических реакций и укажите условия их проведения.
4. Как и для чего переводят сульфаты катионов третьей группы в карбонаты и почему необходимо повторно сливать маточный раствор?
5. Почему ион Ba²⁺ отделяют от ионов Sr²⁺ и Ca²⁺ действием K₂Cr₂O₇ в присутствии ацетатной буферной смеси?
6. Пользуясь таблицей произведения растворимости, определить, какими из нижеследующих реагентов: хромат натрия Na₂CrO₄, сульфид натрия Na₂S,

иодид натрия NaI, гидроксид натрия NaOH – можно полнее осадить ионы серебра из раствора нитрата серебра.

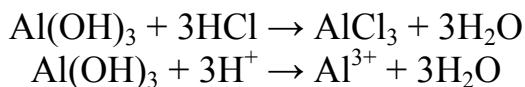
2.3.5 Лабораторная работа «Реакции и ход анализа смеси катионов группы амфотерных гидроксидов (четвертая аналитическая группа катионов)»

К четвертой группе относятся катионы Al^{3+} , Cr^{3+} , Zn^{2+} и ионы As^{+3} , As^{+5} , Sn^{2+} , Sn^{+4} .

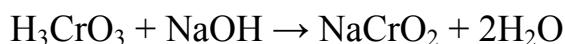
Групповым реагентом на катионы четвертой группы является гидроксид натрия или гидроксид калия (в избытке). Образующиеся гидроксиды амфотерны, т.е. способны диссоциировать в растворе и по типу основания, и по типу кислоты:



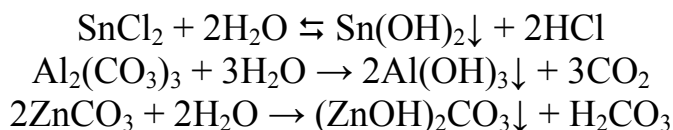
Кислоты подавляют диссоциацию гидроксидов по кислотному варианту и связывают ионы OH^- в практически недиссоциированные молекулы воды. Поэтому равновесие смещается справа налево:



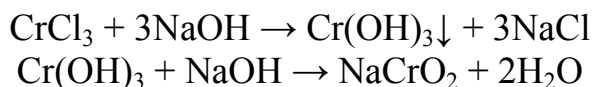
Сильные щелочи подавляют диссоциацию гидроксидов по типу основания, так как связывают ионы H^+ в молекулы воды:



Хромиты и алюминаты устойчивы только в присутствии избытка гидроксидов. Большинство солей катионов четвертой группы (в той или иной степени) подвергается гидролизу, например:



Гидроксиды NaOH, KOH со всеми катионами четвертой группы (исключая мышьяк) образуют гидроксиды, растворяющиеся в избытке реагента:



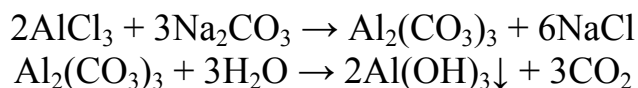
Действие гидроксидов

Опыт. Проверьте действие гидроксидов на катионы четвертой группы. Возьмите пять пробирок и внесите в каждую по 4 капли раствора соответствующей соли (AlCl_3 , CrCl_3 , ZnCl_2 , Na_2HAsO_4), добавьте по 4 капли раствора гидроксида натрия или гидроксида калия, перемешайте стеклянной палочкой, отметьте образование и цвет осадков, напишите уравнения химических реакций.

Налейте в каждую из них по 6–7 капель раствора гидроксида натрия, перемешайте стеклянной палочкой и проверьте растворение осадков в избытке реактива.

Обратите внимание на то, что гидроксид хрома в присутствии катионов Zn^{2+} не растворяется в избытке гидроксида натрия вследствие образования цинката хрома $\text{Cr}_2(\text{ZnO}_2)_3$ (или $\text{Cr}_2\text{O}_3 \cdot 3\text{ZnO}$). Это явление носит название соосаждения и может быть использовано при анализе.

Растворимые карбонаты Na_2CO_3 , K_2CO_3 , $(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$ осаждают катионы Al^{3+} , Cr^{3+} , Sn^{2+} и Sn^{4+} в виде соответствующих гидроксидов, катионы Zn^{2+} – в виде основных солей. As^{+3} , As^{+5} осадка не образуют:

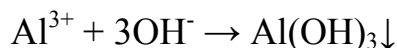


Основные соли цинка растворяются в аммиаке легче в присутствии хлорида аммония NH_4Cl .

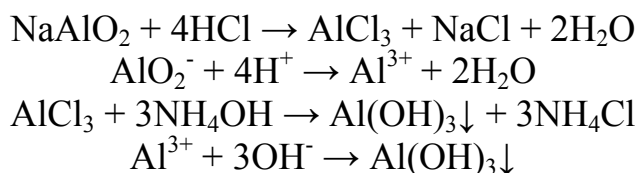
Проведите реакции карбоната натрия с катионами Cr^{3+} , Al^{3+} , Zn^{2+} , Sn^{2+} , As^{+3} .

Частные реакции катиона Al^{3+}

1. *Раствор аммиака осаждают катион Al^{3+} :*



Гидроксид алюминия не растворяется в растворах солей аммония. Если алюминий находится в растворе в виде алюмината, то для осаждения его аммиаком необходимо разрушить алюминат, действуя какой-либо минеральной кислотой:



2. *Ализарин* (1,2-диоксиантрахинон $\text{C}_{14}\text{H}_6\text{O}_2\text{OH}$) и некоторые его производные образуют в аммиачной среде с $\text{Al}(\text{OH})_3$ труднорастворимое соединение ярко-красного цвета, называемое алюминиевым лаком. Реакцию выполняют капельным методом.

Опыт. На полоску фильтровальной бумаги нанести 1–2 капли раствора хлорида алюминия, затем подержите 1–2 минуты над склянкой с концентрированным раствором аммиака.

Катион Al^{3+} осаждается в виде гидроксида $Al(OH)_3$. На полученное влажное пятно поместите каплю спиртового раствора ализарина и снова подержите в парах аммиака, при этом ализарин окрашивается в красновато-фиолетовый цвет, так как образуется ализаринат аммония. Для разрушения маскирующей окраски осторожно подсушите бумажку над пламенем горелки, окраска становится бледно-желтой, а пятно ализаринового лака приобретает розово-красный цвет. Присутствие катионов Cr^{3+} , Zn^{2+} , Sn^{2+} , Fe^{3+} мешает открытию катиона Al^{3+} таким образом, поэтому определение катиона Al^{3+} в этом случае проводят следующим образом: на полоску фильтровальной бумаги помещают каплю раствора гексацианоферрата калия $K_4[Fe(CN)_6]$, а затем в центр пятна вносят каплю исследуемого на катион Al^{3+} раствора. После этого получают пятно, состоящее из окрашенной центральной части и водянистого бесцветного кольца. Осадок содержит катионы Zn^{2+} , Sn^{2+} и частично катион Cr^{3+} , а катион Al^{3+} содержится в периферической части. Это пятно выдерживают над парами аммиака, который осаждает катион Al^{3+} в виде гидроксида $Al(OH)_3$. Затем пятно перечеркивают капилляром, содержащим ализарин, снова обрабатывают парами аммиака и высушивают, держа бумажку высоко над пламенем спиртовки. При наличии катиона Al^{3+} внешняя часть кольца в тех местах, которые перечеркнуты ализарином, окрашивается в оранжево-красный цвет. Прodelайте эту реакцию.

3. *Алюминон* (аммонийная соль ауринтрикарбоновой кислоты) дает с катионом Al^{3+} внутрикомплексную соль, имеющую красную окраску.

Опыт. Возьмите 4–5 капель испытуемого раствора, поместите в пробирку, добавьте 2–3 капли 2 н. раствора уксусной кислоты и 4–5 капель раствора алюминона (0,1%-ного). Пробирку со смесью нагрейте на водяной бане, перемешайте, добавьте раствор аммиака до щелочной реакции, а затем 3–4 капли 2 н. раствора карбоната аммония $(NH_4)_2CO_3$. В этом случае, если имеется катион Al^{3+} , выпадает красный осадок или появляется красная окраска.

Условия проведения опыта:

- 1) ионы Fe^{3+} и Bi^{3+} мешают проведению этой реакции;
- 2) реакция протекает при pH 8,5–9,5.

4. *Реакция на катион Al^{3+} сухим путем.*

Очень разбавленный раствор нитрата кобальта $Co(NO_3)_2$ дает с катионом Al^{3+} алюминат кобальта $Co(AlO_2)_2$, имеющий синий цвет, называемый тенаровой синью:



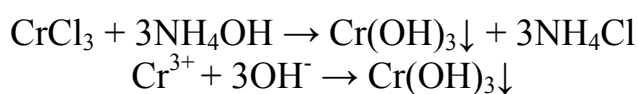
Опыт. Возьмите полоску фильтровальной бумаги, смочите ее исследуемым раствором и разбавленной азотной кислотой, подержите в токе теплого

воздуха (над спиртовкой), смочите разбавленным раствором (0,05 н.) нитрата кобальта, а затем сожгите. При наличии катиона алюминия пепел, который получается при сжигании, имеет темно-синюю окраску. Проведению этой реакции мешают катионы Cr^{3+} , Zn^{2+} , Cu^{2+} , Ni^{2+} .

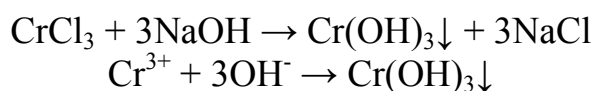
Частные реакции катиона Cr^{3+}

Хром образует два ряда устойчивых солей: соли оксида хрома и соли хромовой и двуххромовой кислот. Растворы солей, содержащие катион Cr^{3+} , имеют зеленую или фиолетовую окраску; растворы, имеющие хромат-ион CrO_4^{2-} , – желтую; дихромат-ион $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$ – оранжевую.

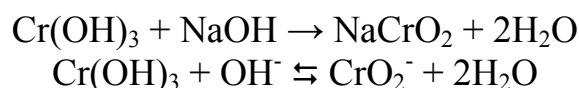
1. Водный раствор аммиака образует с катионом Cr^{3+} осадок гидроксида хрома $\text{Cr}(\text{OH})_3$ серо-зеленого (или серо-фиолетового) цвета:



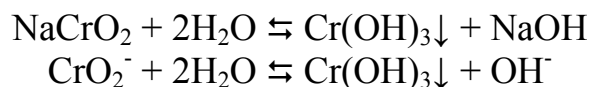
2. Гидроксид натрия дает также осадок гидроксида хрома $\text{Cr}(\text{OH})_3$:



При избытке гидроксидов NaOH , KOH гидроксид хрома растворяется с образованием хромита NaCrO_2 , имеющего красивую ярко-зеленую окраску:



Хромит натрия NaCrO_2 в отличие от алюмината натрия NaAlO_2 гидролизуется водой при нагревании с образованием гидроксида хрома:



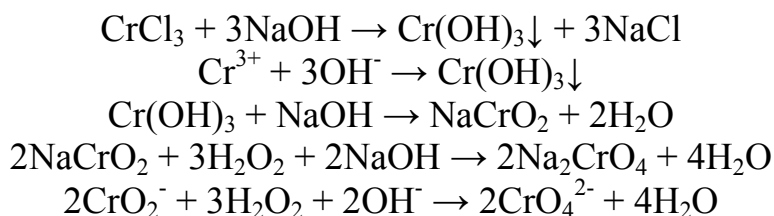
Опыт. Налейте в первую пробирку 3–4 капли раствора хлорида хрома CrCl_3 , а во вторую – 3–4 капли раствора хлорида алюминия AlCl_3 , в каждую добавьте 10–12 капель 2 н. раствора гидроксида натрия NaOH и нагрейте. Обратите внимание, что в первой пробирке образовавшийся вначале осадок гидроксида хрома при дальнейшем добавлении щелочи растворяется, а при нагревании снова выпадает в виде серо-зеленой массы. Во второй пробирке выпавший осадок гидроксида алюминия растворяется в избытке гидроксида натрия, но при нагревании осадка не образуется. Опишите условия проведения реакции.

Реакция соосаждения. Гидроксиды NaOH и KOH при действии на катион Cr^{3+} в присутствии катиона Zn^{2+} образуют осадок цинката хрома, нерастворимого в избытке осадителя.

Проделайте данный опыт, взяв 3 капли раствора CrCl_3 и 3 капли ZnCl_2 , перемешайте стеклянной палочкой и добавьте 10–12 капель гидроксида натрия. Опишите результаты и напишите уравнения реакции.

3. Реакции окисления катиона Cr^{3+} в CrO_4^{2-} могут протекать в щелочной и кислой средах.

А. Окисление в щелочной среде можно проводить пероксидом водорода H_2O_2 . Последовательный ход процесса:



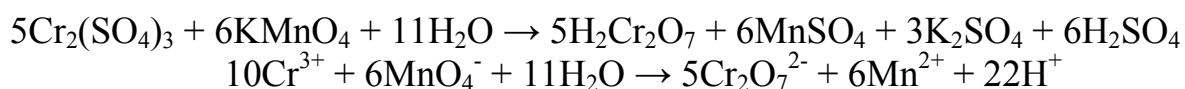
Опыт. Налейте в пробирку 3–4 капли раствора соли хрома (III), добавьте 2–3 капли раствора пероксида водорода и 4 капли раствора гидроксида натрия. Содержимое пробирки нагрейте в течение 3–4 минут. В присутствии ионов CrO_4^{2-} раствор над осадком окрасится в желтый цвет. После охлаждения осадок отфильтруйте и к фильтрату добавьте раствор азотной кислоты до появления оранжевой окраски. Затем прилейте 6–8 капель смеси эфира с изоамиловым спиртом и 2–3 капли раствора пероксида водорода. Смесь перемешайте. Появление интенсивно-синей окраски верхнего слоя указывает на образование надхромовой кислоты H_2CrO_6 (CrO_5).

Условия проведения опыта:

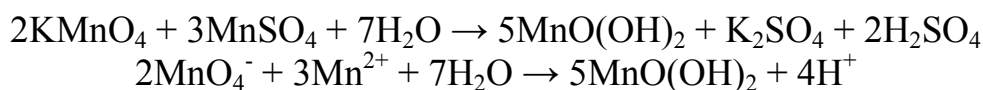
- 1) окисление Cr^{3+} до CrO_4^{2-} должно протекать в щелочной среде;
- 2) превращение CrO_4^{2-} в H_2CrO_6 протекает в кислой среде.

Обнаружение хрома этой реакцией можно проводить в присутствии катионов всех аналитических групп.

Б. Окисление катиона Cr^{3+} в кислой среде перманганатом калия KMnO_4 протекает до аниона $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$:

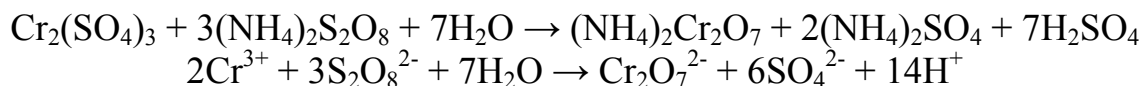


При этой реакции малиновая окраска анионов MnO_4^- может исчезнуть и появится бурый осадок гидроксида марганца $\text{MnO}(\text{OH})_2$ или марганцоватистой кислоты H_2MnO_3 . Выпадение осадка объясняется взаимодействием избытка перманганата калия KMnO_4 с образующейся солью – сульфатом марганца MnSO_4 . Реакция лучше идет при нагревании.



Опыт. Налейте в пробирку 4–5 капель раствора сульфата хрома $\text{Cr}_2(\text{SO}_4)_3$, 3–4 капли раствора серной кислоты H_2SO_4 и 10 капель 0,1 н. раствора перманганата калия KMnO_4 , пробирку со смесью нагревайте несколько минут на водяной бане. Обратите внимание на изменение окраски – малиновый цвет раствора переходит в оранжевый.

В. Окисление катиона Cr^{3+} в дихромат-ион $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$ персульфатом аммония $(\text{NH}_4)_2\text{S}_2\text{O}_8$ в кислой среде протекает с образованием дихромат-иона:

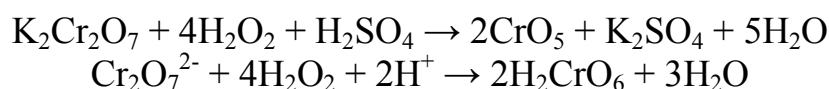


Условия проведения опыта:

- 1) реакцию проводят в достаточно кислой среде при pH 1–2;
- 2) нагревание ускоряет протекание реакции;
- 3) ионы-восстановители мешают проведению реакции.

Опыт. В пробирку возьмите 5–6 капель раствора персульфата аммония $(\text{NH}_4)_2\text{S}_2\text{O}_8$, прибавьте каплю 2 н. раствора серной кислоты H_2SO_4 и каплю раствора нитрата серебра AgNO_3 (катализатор), а затем 2–3 капли раствора сульфата хрома $\text{Cr}_2(\text{SO}_4)_3$ или нитрата хрома $\text{Cr}(\text{NO}_3)_3$. (Хлорид хрома брать нельзя! Почему?) Пробирку нагрейте на водяной бане. После нагревания раствор приобретает оранжевый цвет вследствие образования аниона $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$.

Если этот раствор охладить и добавить к нему 2–3 капли пероксида водорода и смесь изоамилового спирта с эфиром и быстро взболтать, то верхний слой (смесь эфира и изоамилового спирта) окрашивается в синий цвет вследствие образования пероксида хрома CrO_5 или надхромовой кислоты H_2CrO_6 :



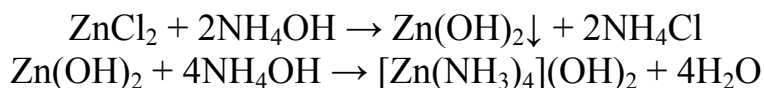
Реакция образования пероксида хрома CrO_5 очень чувствительная и позволяет открывать катион Cr^{3+} и анионы CrO_4^{2-} , $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$ в присутствии катионов всех аналитических групп.

Условия проведения опыта:

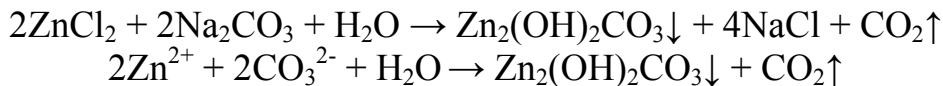
- 1) реакцию можно проводить только в кислой среде при pH 2–3;
- 2) H_2CrO_6 неустойчива в водных растворах, поэтому реакция проводится в присутствии смеси изоамилового спирта и эфира, в которой она хорошо растворима;
- 3) реакция окисления хрома протекает в присутствии катализатора ионов Ag^+ .

Частные реакции катиона Zn^{2+}

1. Раствор аммиака дает с катионом Zn^{2+} белый осадок гидроксида цинка $\text{Zn}(\text{OH})_2$, растворимый в избытке реагента, с образованием комплексного соединения – аммиаката цинка $[\text{Zn}(\text{NH}_3)_4](\text{OH})_2$:

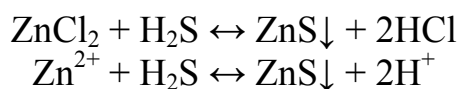


2. Карбонаты щелочных металлов и аммония образуют белый осадок основной соли:



Состав данной соли зависит от температуры и концентрации раствора.

3. Сероводород H_2S образует с катионом Zn^{2+} белый осадок сульфида цинка ZnS :

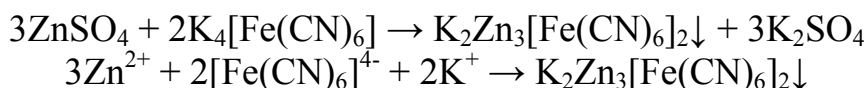


Опыт. Налейте в пробирку 3–4 капли раствора хлорида цинка ZnCl_2 , добавьте 2–3 капли раствора ацетата натрия CH_3COONa и 5–7 капель сероводородной воды. Наблюдайте за образованием осадка. Проверьте pH раствора универсальной индикаторной бумажкой. При какой величине pH осадок сульфида цинка ZnS будет растворяться?

Условия проведения опыта:

- 1) реакция протекает лучше в уксуснокислой среде;
- 2) присутствие окислителей мешает проведению реакции.

4. Гексациано-(II) феррат калия $\text{K}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6]$ образует с катионом Zn^{2+} белый осадок двойной соли:



Эта реакция позволяет отличить катион Zn^{2+} от катиона Al^{3+} .

5. Раствор дифенилтиокарбазона (дитизона) в хлороформе или четыреххлористом углероде дает с катионом Zn^{2+} внутрикомплексную соль красного цвета. Эта соль окрашивает в щелочной среде не только хлороформный слой, но и верхний – водный, что позволяет открывать данной реакцией катион в присутствии других катионов.

Опыт. Налейте в пробирку 2–3 капли анализируемого раствора, добавьте 5 капель 2 н. раствора гидроксида натрия. Выпавший осадок (если он образуется) отцентрифугируйте. Каплю центрифугата поместите на предметное стекло или в маленькую фарфоровую чашку и обработайте 2–3 каплями раствора дитизона в хлороформе, перемешайте стеклянной палочкой до тех пор, пока весь растворитель не испарится. При наличии катиона Zn^{2+} водный раствор приобретает розовую или красную окраску. При отсутствии его можно наблюдать появление желтой окраски, вызванной образованием дитизоната натрия.

Если окрашивание наблюдается только в слое растворителя, то это еще не говорит о присутствии катиона Zn^{2+} .

6. Микрористаллоскопическая реакция. На предметное стекло поместите каплю исследуемого раствора, подкисленного уксусной кислотой CH_3COOH , прибавьте каплю раствора тетрародано(II)меркурата аммония $(\text{NH}_4)_2[\text{Hg}(\text{SCN})_4]$, рассмотрите кристаллы тетрародано(II)меркурата цинка $\text{Zn}[\text{Hg}(\text{SCN})_4]$ под микроскопом.

Кристаллы из нейтральных или щелочных растворов имеют вид крестов и дендридов, а из подкисленных – вид треугольников или клиньев. Если анализируемые растворы очень разбавлены, то каплю такого раствора выпаривают на предметном стекле, а сухой остаток обрабатывают каплей реактива.

Условия проведения опыта:

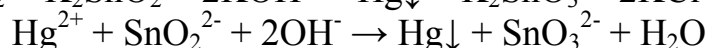
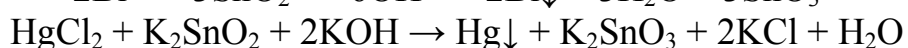
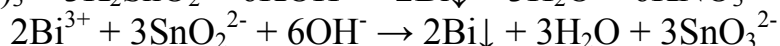
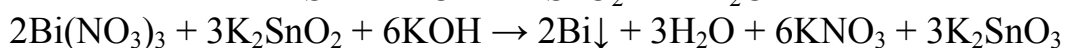
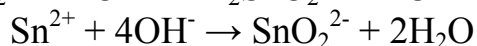
- 1) испытуемый раствор необходимо подкислить уксусной кислотой;
- 2) реакцию следует проводить с растворами умеренной концентрации;
- 3) наличие катионов Cu^{2+} , Ni^{2+} , Cd^{2+} и др. мешают открытию ионов Zn^{2+} ;
- 4) в присутствии катионов Co^{3+} осадок окрашивается в синий цвет.

Частные реакции катиона Sn^{2+}

Олово дает два ряда соединений, в которые входят Sn^{2+} и Sn^{+4} .

1. Восстановление катионом Sn^{2+} солей висмута и ртути.

Если к щелочному раствору солей, содержащих катион Sn^{2+} , прилить небольшое количество раствора нитрата висмута или хлорида ртути, появляется черный бархатистый осадок металлического висмута или серый осадок ртути:



Опыт. В пробирку налейте 4 капли раствора, содержащего катион Sn^{2+} , прибавьте 6–7 капель 2 н. раствора гидроксида натрия и отцентрифугируйте осадок, если он получится. 2–3 капли центрифугата поместите в пробирку и добавьте 1–2 капли раствора нитрата висмута $\text{Bi}(\text{NO}_3)_3$. При наличии в растворе катиона Sn^{2+} выпадает черный бархатистый осадок висмута.

Условия проведения опыта:

1) к анализируемому раствору прибавляют гидроксид натрия до образования Na_2SnO_2 ;

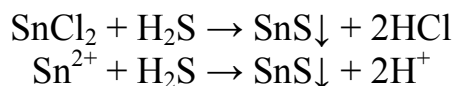
2) если в исследуемом растворе присутствуют ионы Sb^{+3} , то открытие катиона Sn^{2+} проводят в присутствии анилина.

Опыт. На полоску фильтровальной бумаги нанесите каплю раствора нитрата висмута $\text{Bi}(\text{NO}_3)_3$, высушите, нанесите каплю исследуемого раствора и затем одну каплю анилина $\text{C}_6\text{H}_5\text{NH}_2$.

При наличии в растворе катиона Sn^{2+} через некоторое время на бумаге появляется темное пятно. Открытие катиона Sn^{2+} с анилином можно производить в присутствии катионов всех аналитических групп.

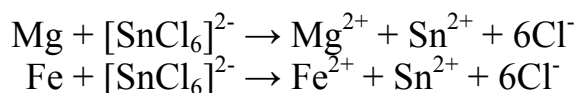
Прodelайте описанные реакции и напишите уравнение их.

2. Сероводородная вода в кислых растворах дает с катионом Sn^{2+} осадок темно-коричневого цвета – сульфида олова SnS :

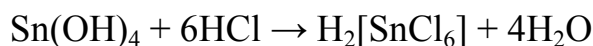


Частные реакции Sn^{+4}

1. Металлический магний и металлическое железо восстанавливают Sn^{+4} до Sn^{2+} :



Ион $[\text{SnCl}_6]^{2-}$ образуется в ходе реакции:

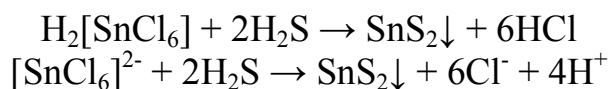


Опыт. В пробирку налейте 4–5 капель раствора хлорида олова (IV) SnCl_4 , добавьте 2 капли концентрированной соляной кислоты и бросьте две стружки металлического магния, нагревайте 3–4 минуты на водяной бане. К полученному раствору добавьте 7–8 капель раствора щелочи и отцентрифугируйте осадок. 2–3 капли раствора станнита натрия Na_2SnO_2 (центрифугата) перенесите в пробирку и добавьте 1–2 капли раствора нитрата висмута $\text{Bi}(\text{NO}_3)_3$; при наличии в анализируемом растворе катиона Sn^{2+} выпадает черный осадок висмута.

Условия проведения опыта:

- 1) магний берется химически чистым;
- 2) перед добавлением раствора нитрата висмута $\text{Bi}(\text{NO}_3)_3$ смесь обрабатывают раствором гидроксида натрия до образования Na_2SnO_2 .

2. Сероводород дает с Sn^{+4} желтый осадок SnS_2 :

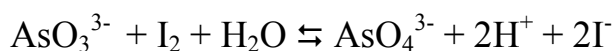


Осадок SnS_2 растворяется в концентрированной соляной кислоте.

Частные реакции As^{+3} и As^{+5}

(Соединения мышьяка ядовиты! Осторожно!)

1. Раствор иода окисляет арсенит-анион AsO_3^{3-} до арсенат-аниона AsO_4^{3-} , при этом раствор иода обесцвечивается:



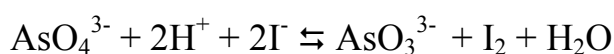
Опыт. В пробирку налейте 3–4 капли раствора арсенита натрия Na_3AsO_3 , прибавьте немного порошкообразного гидрокарбоната натрия, перемешайте стеклянной палочкой, затем добавьте 2–3 капли раствора иода. Обратите внимание на обесцвечивание раствора.

Условия проведения опыта:

1) для смещения равновесия в сторону образования ионов необходимо связать ионы водорода при помощи гидрокарбоната натрия NaHCO_3 ;

2) раствор иода следует добавлять постепенно по каплям.

Иодид калия KI окисляется в кислой среде арсенат-анионами до свободного иода, окрашивающего в присутствии крахмала раствор в темно-синий цвет:



Опыт. Налейте в пробирку 3–4 капли раствора арсената натрия Na_3AsO_4 , 1–2 капли концентрированной HCl , добавьте 3–4 капли крахмального клейстера и 4 капли раствора иодида калия и перемешайте. Появляется темно-синее окрашивание.

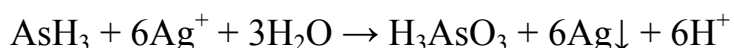
Условия проведения опыта:

1) реакцию необходимо проводить в кислой среде при pH 2–3;

2) для проведения реакции необходимо брать свежеприготовленный раствор KI ;

3) водород в момент выделения восстанавливает As^{+3} и As^{+5} в мышьяковистый водород AsH_3 . Последующие взаимодействия мышьяковистого водорода с нитратом серебра или хлоридом ртути (II) дают темное пятно металлического серебра или ртути.

Опыт. В пробирку поместите 2 г химически чистого цинка и прилейте 6–7 мл 5 н. раствора соляной кислоты и 10 капель исследуемого раствора. В верхнюю часть пробирки поместите тампон из ваты, увлажненный раствором ацетата свинца (для поглощения следов сероводорода). Отверстие пробирки закройте фильтровальной бумагой, пропитанной 0,01 н. раствором нитрата серебра. При наличии ионов As (III) и As (V) появляется черное пятно. При этом протекает реакция:



Условия проведения опыта:

1) реакцию можно проводить в кислой среде с цинком и в щелочной среде с алюминием;

2) применяемые реактивы должны быть химически чистыми;

3) открытию мышьяка этой реакцией мешают ионы Sb^{3+} ;

4) при необходимости определить ионы мышьяка в присутствии ионов сурьмы следует реакцию вести в щелочном растворе в присутствии алюминия.

КОНТРОЛЬНАЯ ЗАДАЧА. Анализ смеси катионов четвертой группы

Ход анализа катионов четвертой группы распадается на три стадии: выделение и определение катионов алюминия Al^{3+} и олова Sn^{+4} ; выделение и открытие катионов цинка; открытие катионов хрома и мышьяка.

Берут 8–9 капель исследуемого раствора, добавляют в пробирку 8 капель раствора аммиака и 6–7 капель пероксида водорода и затем нагревают 6–7 минут на водяной бане. Осадок гидроксида алюминия $\text{Al}(\text{OH})_3$ и гидроксида олова $\text{Sn}(\text{OH})_4$ отделяют центрифугированием. Центрифугат отделяют пипеткой и переносят в другую пробирку. Осадок растворяют в 5–6 каплях хлороводородной кислоты и из полученного раствора открывают алюминий и олово, разделив раствор на две части.

Определение катиона Al^{3+} производят ализарином и нитратом кобальта $\text{Co}(\text{NO}_3)_2$. Sn^{+4} открывают нитратом висмута $\text{Bi}(\text{NO}_3)_3$, восстановив его до катиона Sn^{2+} .

Центрифугат, содержащий анионы CrO_4^{2-} , AsO_4^{3-} и аммиакат цинка $[\text{Zn}(\text{NH}_3)_4]^{2+}$, нейтрализуют уксусной кислотой (добавляя кислоту по каплям и помешивая стеклянной палочкой) и нагревают на водяной бане 2–5 минут, затем добавляют 5–6 капель раствора карбоната натрия Na_2CO_3 и осаждают цинк в виде основной соли $(\text{ZnOH})_2\text{CO}_3$. Осадок отделяют и растворяют в нескольких каплях уксусной кислоты. В полученном растворе катион Zn^{2+} обнаруживают реакцией с дитизоном или микрокристаллоскопической реакцией.

Фильтрат после отделения основной соли $(\text{ZnOH})_2\text{CO}_3$ может содержать хромат- и арсенат-анионы CrO_4^{2-} , AsO_4^{3-} . Ион CrO_4^{2-} открывают в виде CrO_5 , а AsO_4^{3-} – восстанавливая до AsH_3 .

Анализ смеси катионов четвертой группы можно проводить дробным методом. Обычно рекомендуется начинать исследование с определения катиона Sn^{2+} , чтобы избежать влияния процесса «старения».

Вопросы и задания:

1. Подберите несколько окислителей, которыми можно окислить катионы Cr^{3+} в CrO_4^{2-} или в $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$.
2. В какой среде будет протекать окисление катиона Cr^{3+} до Cr^{+6} при взаимодействии его: а) с пероксидом водорода, б) с перманганатом калия?
3. Будут ли катионы олова (II) окисляться перманганатом калия? В какой среде эта реакция будет протекать более энергично?
4. Какова будет реакция водных растворов солей, формулы которых KI , NH_4Br , Na_2S , NH_4Cl ?

2.3.6 Лабораторная работа «Частные реакции катионов пятой и шестой аналитических групп»

Частные реакции катионов пятой аналитической группы

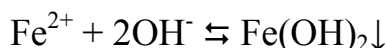
К пятой аналитической группе относятся катионы Fe^{2+} , Fe^{3+} , Mn^{2+} , Mg^{2+} и Bi^{3+} , Sb^{+3} , Sb^{+5} .

Эти элементы, за исключением висмута и магния, имеют переменную степень окисления и обладают тенденцией к комплексообразованию. Гидроксиды катионов пятой группы, кроме сурьмы (III), не обладают амфотерностью и не образуют растворимых аминоккомплексов. Они количественно осаждаются избытком гидроксидов NaOH или KOH, которые являются групповым реагентом.

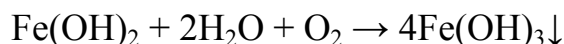
Частные реакции катиона Fe^{2+}

Растворы солей железа (II) окрашены в бледно-зеленый цвет, разбавленные растворы бесцветны.

1. Гидроксиды NaOH, KOH осаждают катион Fe^{2+} в виде гидроксида железа (II) $\text{Fe}(\text{OH})_2$:



Свежеосажденный осадок имеет белый цвет. Однако на воздухе в результате частичного окисления кислородом осадок приобретает серо-зеленый цвет:



Опыт. В пробирку налейте 2–3 капли раствора сульфата железа (II), добавьте 5 капель дистиллированной воды и 2 капли гидроксида натрия. Обратите внимание на цвет и характер осадка.

2. Раствор аммиака дает с катионом Fe^{2+} осадок гидроксида железа (II):

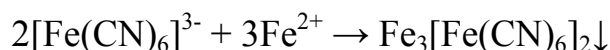


Условия проведения опыта:

- 1) реакция должна проводиться при pH 12–13;
- 2) присутствие солей аммония препятствует выпадению осадка;
- 3) кислород воздуха вызывает изменение окраски вследствие частичного окисления катионов Fe^{2+} .

Опыт. В пробирку поместите 2–3 капли раствора сульфата железа(II), добавьте 4–5 капель 10%-ного раствора хлорида или сульфата аммония, а затем 2–3 капли раствора гидроксида аммония. Проверьте, образуется ли осадок.

3. Гексациано-(III) феррат калия $\text{K}_3[\text{Fe}(\text{CN})_6]$ дает с катионом Fe^{2+} синий осадок турбулевой сини гексациано-(III) феррата железа (II):



Осадок не растворяется в кислотах.

Условия проведения опыта:

- 1) реакция дает хорошие результаты при pH 3;
- 2) свободные гидроксиды NaOH, KOH вызывают разложение турбулевой сини;

3) катионы Fe^{3+} и другие катионы пятой группы не мешают проведению реакции.

Опыт. Налейте в пробирку 2–3 капли раствора сульфата железа (II), добавьте 4–5 капель дистиллированной воды и 2 капли раствора гексациано(III) феррата калия. Обратите внимание на цвет осадка. Проверьте растворимость его в кислотах и щелочах.

4. Диметилглиоксим (реактив Чугаева) образует с катионом Fe^{2+} внутри-комплексную соль карминово-красного цвета состава: $[\text{Fe}(\text{C}_4\text{H}_7\text{N}_2\text{O}_2)_2] + \text{NH}_3$.

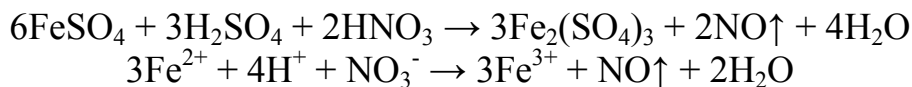
Опыт. На предметное стекло поместите каплю анализируемого раствора, добавьте каплю реактива и каплю гидроксида аммония. В присутствии катиона Fe^{2+} раствор окрашивается в карминово-красный цвет.

Условия проведения опыта:

- 1) реакция проводится при $\text{pH} \approx 9$ (в аммиачной среде);
- 2) обнаружению катионов Fe^{2+} мешают катионы Mn^{2+} , Ni^{2+} .

5. Окисление катиона Fe^{2+} в катион Fe^{3+} .

Опыт. Возьмите 3–4 капли раствора соли железа (II) и прибавьте 3 капли 2 н. раствора серной кислоты и 2–3 капли раствора азотной кислоты, смесь нагрейте до исчезновения бурой окраски:



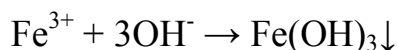
Условия проведения опыта:

- 1) реакция проводится при $\text{pH} < 7$;
- 2) для окисления берут 32%-ную азотную кислоту;
- 3) реакция протекает лучше при нагревании.

Частные реакции катиона Fe^{3+}

Растворы солей, содержащих катион Fe^{3+} , имеют желтую или красно-бурую окраску.

1. Гидроксиды NaOH , KOH и гидроксид аммония NH_4OH образуют с катионом Fe^{3+} красно-бурый осадок $\text{Fe}(\text{OH})_3$:



Гидроксид железа (III) в отличие от гидроксида хрома и гидроксида алюминия не растворяется в избытке щелочи. ПР $\text{Fe}(\text{OH})_3 = 3,2 \cdot 10^{-38}$ очень мало, следовательно, $\text{Fe}(\text{OH})_3$ не будет растворяться и в солях аммония.

Условия проведения опыта:

- 1) реакция проводится при $\text{pH} > 7$;
- 2) реакцию можно проводить в присутствии солей аммония.

Опыт. Возьмите 3–4 капли раствора хлорида железа (III), добавьте 3–4 капли дистиллированной воды и 2–3 капли раствора щелочи. Обратите внима-

ние на характер и цвет осадка. Половину осадка вместе с жидкостью перенесите в другую пробирку. В первую пробирку добавьте 5–7 капель раствора хлорида аммония NH_4Cl , а во вторую 4–5 капель хлороводородной кислоты. Где будет растворяться осадок? Напишите уравнения химических реакций.

2. Гексациано-(II) феррат калия $\text{K}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6]$ образует с катионом Fe^{3+} темно-синий осадок берлинской лазури гексациано(II) феррата железа $\text{Fe}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6]_3$. Реакцию лучше вести в слабокислых растворах.

Опыт. Возьмите в пробирку 2–3 капли раствора сульфата железа (III), добавьте 3–4 капли дистиллированной воды, 1–2 капли хлороводородной кислоты и 2 капли раствора гексациано-(II) феррата калия. Образуется синий осадок или окрашивание. Реакцию можно проводить капельным методом на фильтровальной бумаге или на предметном стекле (или фарфоровой пластинке). Катионы Fe^{2+} и др. не мешают открытию катионов Fe^{3+} .

Условия проведения опыта:

- 1) реакция проводится при $\text{pH} < 3$;
- 2) свободные щелочи разлагают берлинскую лазурь;
- 3) избыток $\text{K}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6]$ нежелателен, так как может вызвать образование растворимой формы берлинской лазури.

3. Роданид аммония NH_4SCN образует с катионом Fe^{3+} роданид железа кроваво-красного цвета. Наличие ионов Fe^{2+} не мешает реакции:



Опыт. В пробирку налейте 2–3 капли раствора сульфата железа (III), прибавьте 4 капли воды и 2 капли раствора роданида калия. Обратите внимание на окраску раствора.

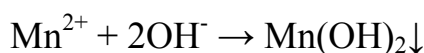
Условия проведения опыта:

- 1) реакция проводится при $\text{pH} < 3$;
- 2) для полноты протекания реакции необходимо использовать концентрированные растворы NH_4SCN или KSCN .

Частные реакции катиона Mn^{2+}

Растворы солей марганца имеют бледно-розовую окраску, а разбавленные растворы бесцветны.

1. Гидроксиды NaOH , KOH осаждают катион Mn^{2+} с образованием белого осадка гидроксида марганца (II), растворимого в кислотах, но нерастворимого в щелочах:



Осадок на воздухе буреет вследствие перехода катиона Mn^{2+} в катион Mn^{+4} , при этом образуется марганцоватистая кислота $\text{MnO}(\text{OH})_2$ или H_2MnO_3 .

Опыт. Возьмите в пробирку 3–4 капли раствора сульфата марганца, добавьте 3–4 капли воды и 4–5 капель раствора щелочи. Образуется белый оса-

док, который изменяет свою окраску до желто-бурой. Реакция проводится при pH 9–10.

2. Аммиак осаждает катион Mn^{2+} в виде $Mn(OH)_2$. В присутствии солей аммония осаждение не происходит, $Mn(OH)_2$ в отличие от $MnO(OH)_2$ растворим в разбавленной серной кислоте.

Опыт. Налейте в пробирку 2–3 капли раствора сульфата марганца, добавьте 2–4 капли воды и 3 капли раствора аммиака. Получается белый осадок, растворимый в минеральных кислотах и в избытке гидроксида аммония (особенно в присутствии солей аммония).

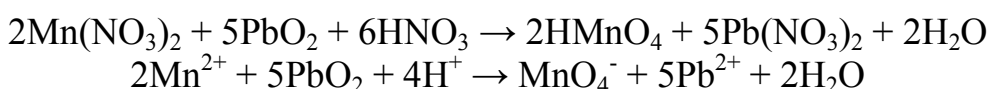
Условия проведения опыта:

- 1) реакция проводится при pH 9–10;
- 2) наличие катионов NH_4^+ способствует растворению осадка.

3. Окисление катиона Mn^{2+} в анион MnO_4^- .

Эта реакция имеет очень большое значение для обнаружения катиона Mn^{2+} , так как позволяет открывать его в присутствии катионов всех аналитических групп. В качестве окислителей можно использовать оксид свинца PbO_2 , персульфат аммония $(NH_4)_2S_2O_8$ и другие окислители с окислительно-восстановительным потенциалом выше 1,51 В.

а) окисление оксидом свинца:

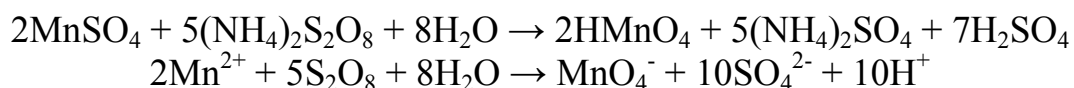


Опыт. Возьмите в пробирку немного оксида свинца PbO_2 , добавьте туда 5–7 капель азотной кислоты и нагрейте. Через 1–2 минуты отцентрифугируйте оксид свинца (IV), обратите внимание на окраску раствора. Если окраска раствора будет малиновой, то оксид свинца PbO_2 содержит следы марганца и для опыта непригоден. Если же окраска отсутствует, то прибавьте каплю разбавленного в десять раз исследуемого на катион Mn^{2+} раствора и перемешайте его.

Условия проведения опыта:

- 1) реакция должна проводиться при pH < 2;
- 2) хлорид марганца брать нельзя;
- 3) анионы-восстановители мешают открытию ионов Mn^{2+} в виде MnO_4^- , поэтому их следует предварительно удалить;
- 4) умеренное нагревание способствует проведению реакции.

б) окисление персульфатом аммония $(NH_4)_2S_2O_8$ в присутствии нитрата серебра $AgNO_3$ (катализатор):



Опыт. Возьмите немного персульфата аммония и поместите в пробирку, прибавьте 8 капель 2 н. раствора азотной кислоты, 2 капли раствора нитрата серебра и нагрейте. В нагретую смесь внесите на палочке разбавленного испытуемого на катион Mn^{2+} раствора и перемешайте. Если окраска слабая, то можно еще прибавить исследуемого раствора. Если же, наоборот, выпадает бурый осадок $MnO(OH)_2$, то, следовательно, концентрация катиона Mn^{2+} слишком велика. В этом случае опыт повторите, разбавив испытуемый на катион Mn^{2+} раствор водой (1 капля раствора и 4 капли воды) и нагрейте. Катионы Mn^{2+} окисляются в марганцовую кислоту, имеющую характерный малиновый цвет.

Условия проведения опыта:

- 1) опыт проводится при $pH < 2$;
- 2) реакция протекает в присутствии катализатора (ионов Ag^+);
- 3) концентрация соли марганца должна быть минимальной;
- 4) восстановители Cl^- , Br^- , I^- и др. мешают проведению реакции (хлорид марганца брать нельзя);
- 5) нагревание способствует протеканию реакции.

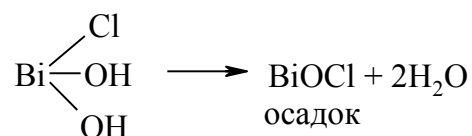
Частные реакции катиона Bi^{3+}

1. *Гидролиз* – одна из характерных реакций на висмут.

Опыт. Возьмите раствор хлорида висмута $BiCl_3$ и сильно разбавьте водой. При этом выпадает белый осадок основной соли хлорида висмута:



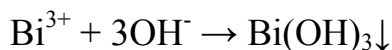
Образовавшаяся основная соль неустойчива, выделяет молекулу воды, образуя новую основную соль – хлорид висмутила:



Условия проведения опыта:

- 1) реакцию гидролиза лучше проводить с хлоридом висмута $BiCl_3$, так как хлорид висмутила $BiOCl$ менее растворим, чем нитрат висмутила $BiONO_3$;
- 2) если используется нитрат висмута $Bi(NO_3)_3$, то необходимо к раствору добавить 2–3 капли хлорида аммония NH_4Cl ;
- 3) соли сурьмы мешают проведению реакции;
- 4) хлорид висмутила $BiOCl$ не растворяется в винной кислоте (в отличие от хлорида стибила $SbOCl$).

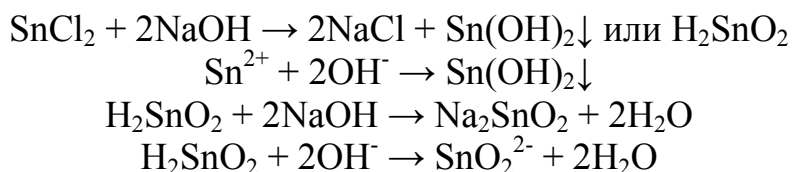
2. *Гидроксиды $NaOH$, KOH дают с катионом Bi^{3+} белый осадок гидроксида висмута $Bi(OH)_3$, растворимый в кислотах, но нерастворимый в щелочах:*



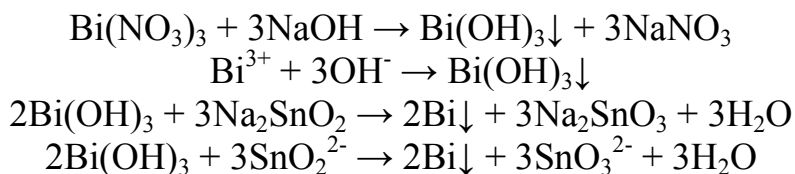
Опыт. В пробирку поместите 3–4 капли раствора хлорида висмута BiCl_3 и прибавьте 2–3 капли раствора щелочи. Выпадает белый осадок.

3. *Восстановление катионов Bi^{3+} до металлического висмута (осадок черного цвета).*

Опыт. Возьмите 3 капли раствора хлорида олова SnCl_2 , прибавьте избыток гидроксида натрия, чтобы первоначально выпавший осадок Sn(OH)_2 растворился:



К полученному щелочному раствору прибавьте 2 капли раствора соли висмута. Выпадает черный осадок металлического висмута:



Условия проведения опыта:

- 1) для проведения реакции берется свежеприготовленный раствор хлорида олова (II) SnCl_2 ;
- 2) не следует брать большого избытка щелочи;
- 3) проведению реакции мешают катионы Ag^+ , Hg^{2+} и др.

4. *Микрориспаллоскопическая реакция.*

Опыт. К капле хлороводородного раствора соли висмута прибавьте крупинку иодида калия KI и хлорида рубидия RbCl или хлорида цезия CsCl . Образуются красные шестиугольные кристаллы комплексной соли пентаиодо(III)висмутата рубидия $\text{Rb}_2[\text{BiI}_5] \cdot 2,5 \text{H}_2\text{O}$ или пентаиодо(III)висмутата цезия $\text{Cs}_2[\text{BiI}_5] \cdot 2,5 \text{H}_2\text{O}$. Аналогичные кристаллы образует катион Sb^{3+} . Открытию катиона Bi^{3+} мешает присутствие больших количеств катионов Sn^{2+} и Pb^{2+} .

Частные реакции катиона Mg^{2+}

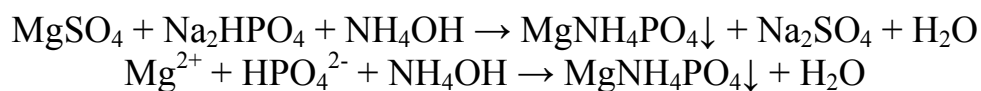
1. *Гидроксиды KOH и NaOH* образуют с катионом Mg^{2+} белый аморфный осадок гидроксида магния Mg(OH)_2 , растворимого в кислотах и солях аммония.

Опыт. В первую пробирку возьмите 4 капли раствора соли магния, прибавьте 4 капли насыщенного раствора хлорида аммония NH_4Cl .

Во вторую пробирку возьмите 4 капли раствора соли магния и прибавьте 4 капли воды (чтобы концентрация растворов была одинаковая). Затем в обе

пробирки прибавьте осадитель – гидроксид аммония NH_4OH . Почему не выпадает осадок в первой пробирке? Дайте объяснение.

2. Гидрофосфат натрия Na_2HPO_4 дает с катионом Mg^{2+} в присутствии гидроксида и хлорида аммония NH_4OH и NH_4Cl белый кристаллический осадок фосфата магния-аммония MgNH_4PO_4 :



Хлорид аммония добавляют, чтобы не выпал аморфный осадок гидроксида магния $\text{Mg}(\text{OH})_2$.

Опыт. Возьмите 3–4 капли раствора соли магния и смешайте с 4–6 каплями 2 н раствора хлороводородной кислоты и 3–5 каплями раствора гидрофосфата натрия Na_2HPO_4 . После этого прибавьте к раствору по одной капле 2 н. раствора аммиака, перемешивая раствор после каждой капли. Вначале аммиак нейтрализует прибавленную кислоту, причем образуется хлорид аммония NH_4Cl , препятствующий образованию гидроксида магния $\text{Mg}(\text{OH})_2$. После окончания реакции выпадает характерный кристаллический осадок – фосфат магния-аммония MgNH_4PO_4 .

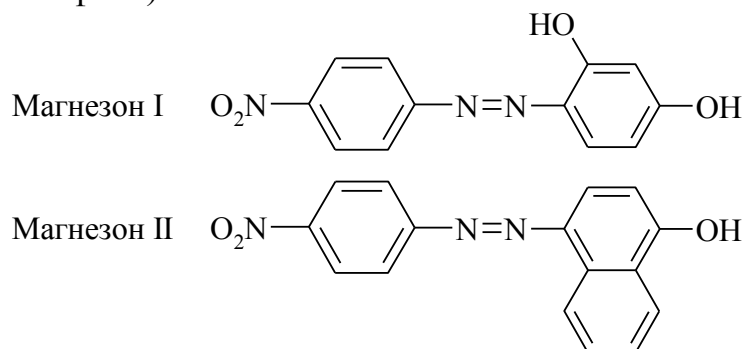
Условия проведения опыта:

- 1) реакция проводится в аммиачной среде при pH 8;
- 2) избыток катионов NH_4^+ мешает выпадению осадка MgNH_4PO_4 ;
- 3) не следует брать избыток хлороводородной кислоты;
- 4) катионы всех аналитических групп, кроме первой, могут мешать проведению реакции.

3. Микрорекристаллоскопическая реакция.

Опыт. Каплю раствора соли магния, содержащую немного хлорида аммония NH_4Cl , поместите на предметное стекло и обработайте в парах 25%-ного раствора аммиака. Затем поместите в каплю кристаллик гидрофосфата натрия $\text{Na}_2\text{HPO}_4 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$ и рассмотрите кристаллы под микроскопом.

4. Магнезон I (пара-нитробензолазорезорцин) или магнезон II (пара-нитробензолазо- α -нафтол)



В щелочной среде дает красную или красно-фиолетовую окраску. Эта реакция основана на свойстве гидроксида магния адсорбировать некоторые красители.

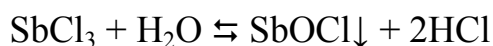
Опыт. На предметное стекло поместите 1–2 капли анализируемого на катион Mg^{2+} раствора и добавьте 1–2 капли щелочного раствора реактива. Появляется синяя окраска или синий осадок. Если же раствор имеет сильноокислую реакцию, то появляется желтая окраска. В данном случае к раствору надо добавить несколько капель щелочи.

Условия проведения опыта:

- 1) реакцию необходимо проводить в щелочной среде при $\text{pH} > 10$;
- 2) реакции мешает наличие солей аммония.

Частные реакции иона Sb^{3+}

1. *Гидролиз.* При действии воды на соли сурьмы они подвергаются гидролизу в большей степени, чем соли висмута:

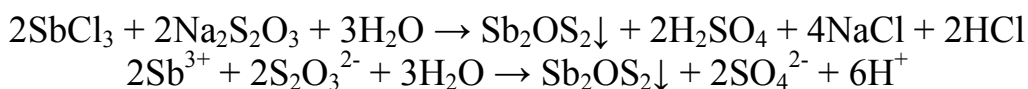


Опыт. Несколько капель раствора соли сурьмы разбавьте водой – выпадает белый осадок хлорида стибила или хлорида антимонила.

Условия проведения опыта:

- 1) pH среды должен быть не меньше 3–4. В избытке кислоты осадок может не выделиться;
- 2) нагревание способствует выпадению осадка;
- 3) наличие винной кислоты в растворе препятствует выпадению осадка (в отличие от соединений висмута).

2. *Тиосульфат натрия $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$* дает с катионом Sb^{3+} при нагревании красный осадок сероокиси сурьмы (III) Sb_2OS_2 :



При наличии ионов Bi^{3+} выпадает черный осадок, который будет маскировать окраску сероокиси сурьмы.

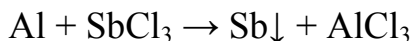
Опыт. В пробирку налейте 2–3 капли раствора хлорида сурьмы (III), добавьте каплю серной кислоты и 5–6 капель воды, бросьте кристаллик тиосульфата натрия и нагрейте. Выпадает красный осадок сероокиси сурьмы.

Условия проведения опыта:

- 1) избыток серной кислоты разлагает реактив с образованием оксида серы (IV) SO_2 и серы;
- 2) наличие катионов Cu^{2+} , Hg^{2+} и др., образующих труднорастворимые сульфиды, мешает проведению реакции.

3. *Восстановление иона Sb^{3+} до металлической сурьмы.* Восстановить катионы Sb^{3+} до металлической сурьмы можно металлами, стоящими в ряду напряжения левее сурьмы.

Опыт. На хорошо очищенную наждачной бумагой алюминиевую пластинку нанесите каплю подкисленного хлороводородной кислотой анализируемого раствора. После некоторого времени поверхность пластины под каплей становится черной (выделение металлической сурьмы):



Условия проведения опыта:

- 1) раствор, содержащий ионы Sb^{3+} , должен иметь кислую реакцию при pH 1–2;
- 2) испытуемый раствор не должен содержать сильных окислителей;
- 3) почернение пластины происходит через 2–3 минуты.

Частные реакции Sb^{+5}

1. *Гидролиз.* При разбавлении растворов солей сурьмы водой образуется белый осадок (основная соль сурьмы), растворимый в избытке хлороводородной кислоты:



2. *Гидроксиды KOH, NaOH и аммиак* дают с Sb^{+5} белый осадок метасурьмяной кислоты:



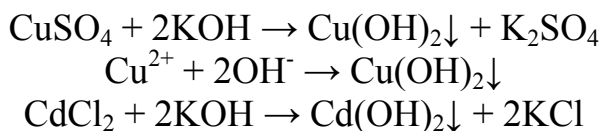
3. *Металлы – цинк, олово, магний, железо* – действуют на Sb^{+5} так же, как и на Sb^{+3} .

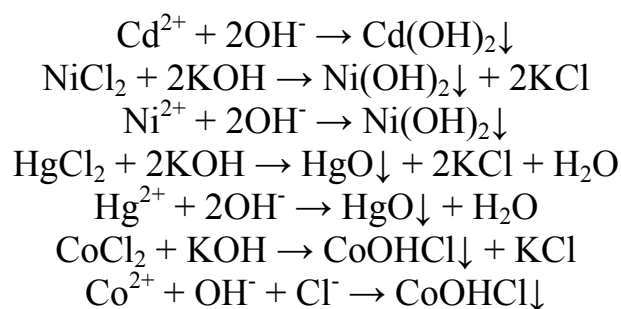
Частные реакции катионов шестой аналитической группы

К шестой аналитической группе относятся катионы Cu^{2+} , Hg^{2+} , Cd^{2+} , Co^{2+} , Ni^{2+} .

Групповым реагентом на катионы шестой группы является NH_4OH – гидроксид аммония в избытке. Растворы солей меди, кобальта и никеля окрашены, кадмия и ртути (II) бесцветны.

Гидроксиды KOH и NaOH с растворами, содержащими катионы Cu^{2+} , Cd^{2+} , Ni^{2+} дают аморфные осадки гидроксидов, с катионами Hg^{2+} – оксиды, с катионами Co^{2+} – основные соли:

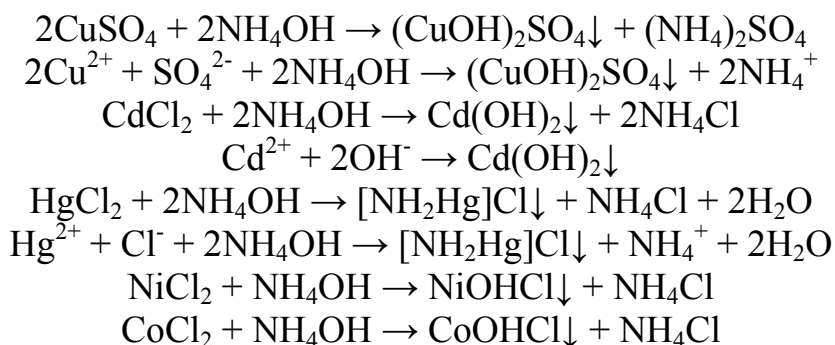




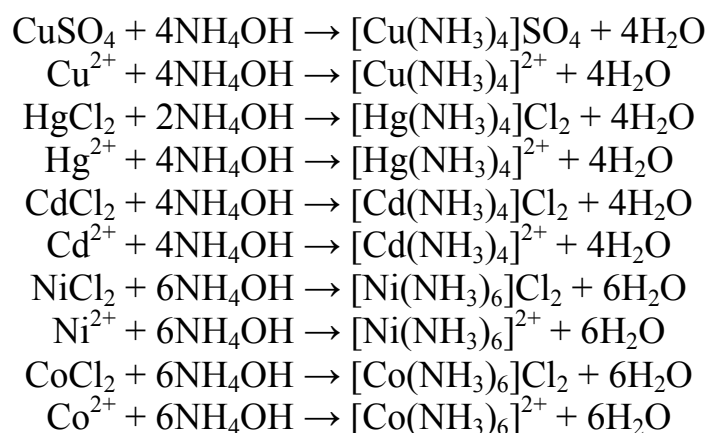
Все эти осадки растворимы в кислотах (HCl , HNO_3 и H_2SO_4) и в избытке аммиака, кроме соединений ртути (II), которые растворяются в 25%-ном растворе аммиака лишь при добавлении солей аммония.

Опыт. В пять пробирок налейте по 3 капли раствора соответствующей соли, добавьте по 3 капли раствора щелочи и перемешайте стеклянной палочкой. Обратите внимание на характер и цвет осадка. Затем добавьте в каждую пробирку по 8 капель хлороводородной кислоты, перемешайте стеклянной палочкой, обратите внимание на цвет и растворимость осадков.

Раствор аммиака (не в избытке) взаимодействует с катионами шестой группы с образованием разных соединений:



Концентрированный раствор аммиака в избытке дает растворимые комплексные соли:



Образование аммиаката ртути (II) и кобальта происходит при нагревании и добавлении к смеси солей хлорида аммония NH_4Cl (избыток катиона NH_4^+ сдвигает реакцию вправо).

Растворы аммиаков довольно устойчивы, за исключением аммиаката кобальта, который постепенно (под влиянием кислорода воздуха) переходит в аммиакат кобальта (III), имеющий вишнево-красный цвет. В присутствии окислителей реакция протекает мгновенно.

Опыт. Возьмите 5 пробирок, внесите в каждую из них по 3 капли раствора солей меди (II), ртути (II), кадмия, никеля и кобальта, добавьте сначала по 3 капли 25%-ного раствора аммиака, перемешайте стеклянной палочкой. Обратите внимание на цвет осадка, затем добавьте в каждую пробирку по 6 капель концентрированного раствора аммиака, снова перемешайте стеклянной палочкой, кроме того, добавьте в растворы, содержащие катионы Hg^{2+} и Co^{2+} , несколько кристаллов хлорида аммония NH_4Cl . Сравните цвет осадков с окраской растворов комплексных солей.

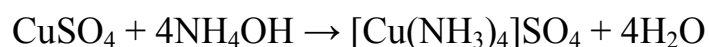
Сероводород из нейтральных растворов осаждает все катионы шестой аналитической группы в виде сульфидов. Сульфиды меди (II), ртути (II), никеля и кобальта черного цвета, сульфид кадмия желтого цвета.

Сульфид кобальта и сульфид никеля в кислых растворах в осадок не выпадают. Сульфид кадмия выпадает в осадок только в слабокислой (лучше уксуснокислой) среде, а сульфид меди (II) только в присутствии хлороводородной и серной кислот, но растворяется при нагревании в разбавленной азотной кислоте. Сульфид ртути (II) не растворяется в разбавленных кислотах, но растворяется при нагревании в концентрированной азотной кислоте и царской водке. (Сероводород ядовит! Работать в вытяжном шкафу.)

Опыт. Возьмите 5 пробирок и в каждую налейте по 3–4 капли раствора солей меди (II), ртути (II), кадмия, никеля и кобальта и добавьте по 6–8 капель сероводородной воды. Для растворения осадков возьмите по 6–7 капель кислоты и внесите их в пробирку, тщательно перемешайте стеклянной палочкой.

Частные реакции катиона Cu^{2+}

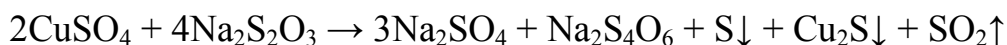
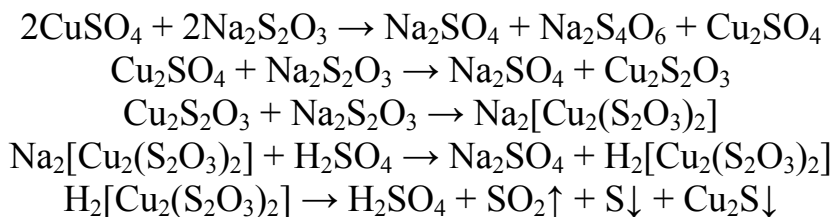
1. Водный раствор аммиака, взятый в некотором избытке, дает аммиакат меди, имеющий сине-фиолетовую окраску:



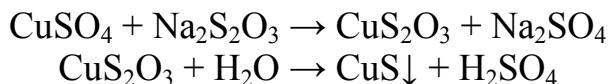
Опыт. В фарфоровую чашку поместите 4–5 капель раствора соли меди, осторожно выпарьте досуха на асбестированной сетке, охладите и на периферическую часть пятна нанесите каплю концентрированного раствора аммиака. Появление интенсивной сине-фиолетовой окраски говорит о присутствии катиона Cu^{2+} . Эту реакцию удобно использовать для открытия катиона Cu^{2+} в присутствии катионов всех групп.

2. Тиосульфат натрия $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$, прибавленный к подкисленному раствору соли меди, обесцвечивает раствор, так как образуется комплексная соль. При нагревании полученного раствора образуется темно-бурый осадок сульфида меди Cu_2S .

Реакция катиона Cu^{2+} может протекать с тиосульфатом натрия с образованием различных продуктов в зависимости от количества реагента. При избытке:



При эквивалентных соотношениях и недостатке реагента:

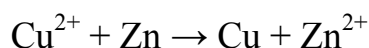


Опыт. Налейте в пробирку 2–3 капли раствора сульфата меди, добавьте 4–5 капель воды, 2–3 капли раствора серной кислоты и бросьте 2–3 кристаллика тиосульфата натрия $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$. Перемешайте стеклянной палочкой и нагрейте. Образуется темно-бурый осадок сульфида меди (I) и серы.

Эта реакция может быть использована для отделения катиона Cu^{2+} от катиона Cd^{2+} (катион Cd^{2+} тиосульфатом натрия не осаждается) и для отделения катиона Cu^{2+} от катиона Hg^{2+} . Сульфид меди CuS растворяется в разбавленной азотной кислоте, сульфид ртути HgS не растворяется. При добавлении к раствору соли меди тиосульфата натрия в избытке смесь сначала обесцвечивается вследствие образования комплексной соли, которая при нагревании разлагается с образованием сульфида меди Cu_2S и серы.

Азотная кислота должна отсутствовать, она окисляет тиосульфат натрия до Na_2SO_4 и S .

3. *Металлический алюминий, железо и цинк* восстанавливают катион Cu^{2+} до свободного металла, имеющего вид красной губчатой массы:



Опыт. На обезжиренную и зачищенную металлическую пластинку (алюминиевую, железную или цинковую) нанесите каплю раствора меди, подкисленного серной кислотой. Через некоторое время появляется красноватое пятно меди.

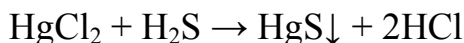
Условия проведения опыта:

- 1) реакцию следует проводить в кислой среде (pH 1–2);
- 2) в присутствии азотной кислоты осаждение меди не происходит.

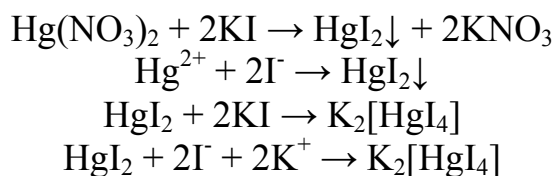
Частные реакции катиона Hg^{2+}

(Соли ртути ядовиты!)

1. Сероводород и тиосульфат натрия $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ в кислой среде с солями ртути (II) при нагревании дают черный осадок сульфида ртути (II) HgS , нерастворимый в разбавленной азотной кислоте:



2. Иодид калия образует с катионом Hg^{2+} красный осадок иодида ртути HgI_2 , растворимый в избытке реагента:



Опыт. а) в пробирку налейте 4–5 капель раствора нитрата ртути (II) $\text{Hg}(\text{NO}_3)_2$ и осторожно опустите палочку, смоченную раствором иодида калия KI . Вокруг палочки образуется ярко-красное кольцо иодида ртути, которое быстро исчезает.

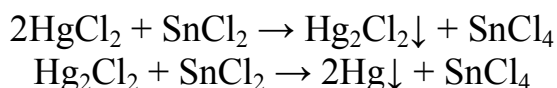
б) на полоску фильтровальной бумаги нанесите одну каплю разбавленного раствора иодида калия. Затем возьмите капиллярной пипеткой раствор соли ртути (II), коснитесь осторожно капилляром центра пятна и подержите 5–6 с. Образуется красное пятно.

Этими реакциями можно определить катион Hg^{2+} в присутствии катионов всех аналитических групп, кроме катионов Ag^+ и Pb^{2+} , которые предварительно удаляют из анализируемого раствора, добавляя смесь растворов хлорида калия и сульфата калия.

Условия проведения опыта:

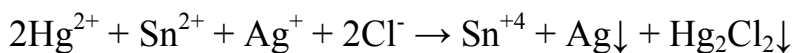
- 1) реакция протекает при $\text{pH} < 6$;
- 2) избыток иодида калия KI приводит к растворению осадка;
- 3) катионы Ag^+ и Pb^{2+} и др., образующие с KI осадки, мешают проведению реакции, поэтому их предварительно необходимо удалить.

3. Хлорид олова SnCl_2 восстанавливает Hg^{2+} до $[\text{Hg}_2]^{2+}$, а затем до металлической ртути:



Опыт. На полоску фильтровальной бумаги нанесите каплю свежеприготовленного солянокислого раствора хлорида олова SnCl_2 и в центр пятна поместите сначала каплю раствора нитрата серебра AgNO_3 , а затем каплю раствора соли ртути (II).

В присутствии катионов Hg^{2+} образуется черное пятно (восстановленное серебро):



Условия проведения опыта:

- 1) реакцию проводят при $\text{pH} < 5$;
- 2) при выполнении опыта необходимо использовать свежеприготовленный раствор хлорида олова SnCl_2 ;
- 3) сильные окислители мешают протеканию реакции.

4. Восстановление катиона Hg^{2+} до свободной ртути можно проводить металлической медью.

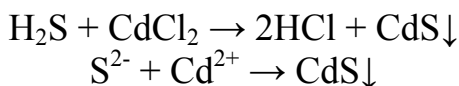
Опыт. На медную пластинку нанесите каплю испытуемого раствора. Через 4–5 минут на поверхности пластинки появляется черное пятно металлической ртути.

Условия проведения опыта:

- 1) выполнению этой реакции мешают ионы Ag^+ , Bi^{3+} , $[\text{Hg}_2]^{2+}$ и Sb^{+3} ;
- 2) при наличии в испытуемом растворе Sb^{+3} и Bi^{3+} реакция может протекать в присутствии анилина.

Частные реакции катиона Cd^{2+}

1. Сероводород в уксуснокислой среде с катионом Cd^{2+} дает желтый осадок сульфида кадмия:



Так как открытию катиона Cd^{2+} мешают другие катионы шестой группы, то реакцию проводят следующим образом.

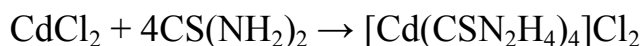
Опыт. В пробирку возьмите 3–4 капли раствора, содержащего катион Cd^{2+} , добавьте 6 капель серной кислоты и 2–3 кристаллика тиосульфата натрия $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ и нагрейте на водяной бане 2–3 минуты. При этом сульфид ртути HgS и сульфид меди Cu_2S выпадают в осадок. В растворе остаются катионы Co^{2+} , Ni^{2+} и Cd^{2+} . Осадок отделите. В другую пробирку налейте 5–6 капель сероводородной воды и добавьте 2–3 капли фильтрата.

При наличии катиона Cd^{2+} сейчас же выпадает желтый осадок сульфида кадмия CdS . Проверьте его растворимость в хлороводородной и уксусной кислотах.

Условия проведения опыта:

- 1) реакцию образования сульфида кадмия проводят в уксуснокислой среде;
- 2) окислители мешают осуществлению реакции.

2. *Тиомочевина* образует с солями кадмия легкорастворимые комплексные соли:



Комплексные соли кадмия легко разлагаются сероводородом даже при избытке тиомочевины.

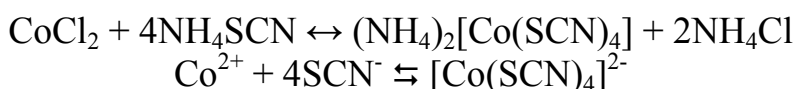
Опыт. В пробирку налейте 3–4 капли раствора соли кадмия, добавьте 3–4 кристаллика тиомочевины, перемешайте палочкой, дайте постоять 2–3 минуты и затем добавьте 5–6 капель свежеприготовленной сероводородной воды.

В присутствии катиона Cd^{2+} выпадает желто-оранжевый осадок. Эта реакция позволяет открывать ионы Cd^{2+} в присутствии ионов Cu^{2+} , которые дают прочный тиомочевинный комплекс.

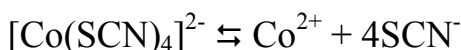
Частные реакции катиона Co^{2+}

Катион Co^{2+} имеет в водных растворах розово-фиолетовую окраску.

1. *Роданид аммония (или калия) NH_4SCN (KSCN)* образует с катионом Co^{2+} комплексную соль:



Тетрародано-(II) кобальт аммония $(\text{NH}_4)_2[\text{Co}(\text{SCN})_4]$ имеет красивую сине-голубую окраску; ион $[\text{Co}(\text{SCN})_4]^{2-}$ неустойчив и легко распадается в водных растворах. Но если к раствору прибавить амиловый спирт (или смесь его с эфиром) и взболтать, то это комплексное соединение переходит в смесь растворителей (оно более растворимо в них, чем в воде) и окрашивает спиртовой слой в синий цвет. При проведении данной реакции необходимо иметь в виду, что для уменьшения ионизации комплекса $[\text{Co}(\text{SCN})_4]^{2-}$ следует ввести избыток ионов SCN^- :

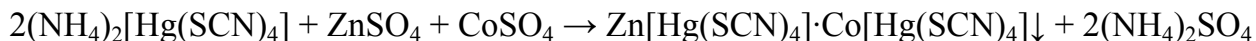


Опыт. В пробирку налейте 2–3 капли раствора соли кобальта (II), добавьте 8–10 капель насыщенного раствора роданида аммония, 5–6 капель смеси эфира с амиловым спиртом и взболтайте. Окрашивание верхнего слоя в ярко-синий цвет – признак присутствия катиона Co^{2+} .

Открытию катиона Co^{2+} может мешать присутствие катионов Cu^{2+} , Fe^{3+} , Bi^{3+} , поэтому ниже приводится способ, который позволяет открывать катион Co^{2+} в присутствии катионов всех аналитических групп.

Опыт. На полоску фильтровальной бумаги нанесите каплю концентрированного раствора роданида аммония, а на полученное пятно – одну каплю испытуемого раствора, затем бумажку подержите в парах аммиака (над горлышком склянки с концентрированным раствором аммиака) и подсушите над пламенем спиртовки. Если имеется катион Co^{2+} , то периферическая часть пятна окрашивается в интенсивно-синий цвет.

2. *Тетрародано-(II) меркурат аммония* $(\text{NH}_4)_2[\text{Hg}(\text{SCN})_4]$ при действии на катион Co^{2+} образует синий осадок комплексной соли $\text{Co}[\text{Hg}(\text{SCN})_4]$. Выпадение осадка ускоряется в присутствии катиона цинка:



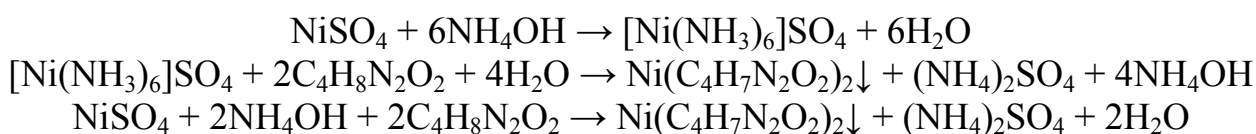
Наличие катиона Cu^{2+} мешает проведению реакции, так как катион Cu^{2+} в присутствии катионов Zn^{2+} дает оливково-зеленый осадок, кроме того, и другие катионы (Fe^{3+} , Ni^{2+}) отрицательно влияют на ход реакции.

Опыт. В пробирку возьмите 2–3 капли тетрародано(II)меркурата аммония, прибавьте 2 капли 2 н. раствора серной кислоты и прилейте 2 капли раствора сульфата цинка и 2 капли соли кобальта. Перемешайте стеклянной палочкой, при наличии катиона Co^{2+} выпадает осадок сине-голубого цвета. Опишите условия проведения реакции.

Частные реакции катиона Ni^{2+}

В водных растворах соли никеля имеют зеленую окраску.

1. *Диметилглиоксим (реактив Чугаева)* в аммиачной среде дает с катионом Ni^{2+} осадок внутрикомплексной соли:



Опыт. В пробирку внесите 4 капли раствора соли никеля, добавьте 1–2 капли пероксида водорода (окисление Fe^{2+} в Fe^{3+}) и 5–6 капель концентрированного раствора аммиака; осадок, если он не растворился, отфильтруйте.

Одну каплю фильтрата поместите в фарфоровую чашку, и добавьте каплю диметилглиоксима.

Если присутствует катион Ni^{2+} , то раствор окрашивается в интенсивно-розовый цвет, а затем образуется красный осадок.

Условия проведения опыта:

- 1) реакция протекает при pH 6–9 (аммиачная среда);
- 2) при наличии Fe^{2+} его предварительно окисляют пероксидом водорода до Fe^{3+} ;
- 3) ионы Cu^{2+} и Co^{2+} мешают проведению определения и должны быть удалены, так как они образуют с диметилглиоксимом окрашенные соединения.

Опыт. На полоску фильтровальной бумаги нанесите каплю раствора гидрофосфата натрия Na_2HPO_4 , затем в центр пятна – каплю испытуемого раствора (при наличии в растворе катиона Fe^{2+} прибавьте каплю пероксида водорода), после этого добавьте еще каплю гидрофосфата натрия и каплю диметилглиоксима. В присутствии катиона Ni^{2+} все пятно или его периферическая часть окрашивается в розово-красный цвет.

Проделав реакции открытия катионов Co^{2+} и Ni^{2+} , напишите уравнения реакций и дайте объяснение.

Вопросы и задания:

1. Напишите уравнение реакции окисления ионов Mn^{2+} в ионы марганцевой кислоты.
2. Какова роль нитрата серебра AgNO_3 при окислении катиона Mn^{2+} персульфатом аммония $(\text{NH}_4)_2\text{S}_2\text{O}_8$?
3. Как можно разделить смесь катионов Fe^{3+} , Mn^{2+} , Mg^{2+} ? Напишите уравнения химических реакций.
4. Какова роль окислительно-восстановительных реакций в химическом анализе?
5. В каком случае при выполнении качественного анализа применяются реакции гидролиза?

2.3.7 Лабораторная работа «Анализ смеси катионов четвертой, пятой и шестой групп»

Ход анализа

При исследовании смеси катионов четвертой, пятой и шестой аналитических групп целесообразно применять дробный ход анализа, так как каждый из них может быть обнаружен из отдельных проб в присутствии остальных катионов.

Катион Fe^{2+} можно открыть раствором $\text{K}_3[\text{Fe}(\text{CN})_6]$ в кислой среде или α -, α' -дипиридилем. На полоску фильтровальной бумаги поместите 1–2 капли анализируемого раствора, 1–2 капли 0,1 н. раствора хлороводородной кислоты и 1–2 капли α -, α' -дипиридила. При наличии катиона Fe^{2+} бумага окрашивается в красный цвет.

Катион Fe^{3+} можно обнаружить действием гексациано(II)феррата калия $\text{K}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6]$.

Катион Al^{3+} открывают реакцией с ализарином или при помощи алюминона.

А. На полоску фильтровальной бумаги поместите 1–2 капли раствора гексациано(II)феррата калия $\text{K}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6]$, слегка подсушите в токе теплого воздуха (над горелкой) и добавьте 1–2 капли испытуемого раствора. Затем добавьте 1–2 капли 0,1%-ного раствора ализарина и обработайте бумажку парами аммиака. Пятно на бумаге окрашивается в фиолетовый цвет, его смачивают каплей 1 н раствора уксусной кислоты и высушивают. При наличии катиона Al^{3+} появляется красное кольцо.

Б. В пробирку возьмите 3–4 капли анализируемого раствора, добавьте 3–4 капли 2 н. раствора уксусной кислоты и 2–4 капли 0,1 %-ного раствора алюминона. Пробирку поместите в водяную баню, нагрейте, хорошо перемешайте и добавьте по каплям 2 н раствор аммиака, а затем внесите 2–3 капли 2 н. раствора карбоната аммония. При наличии катиона Al^{3+} раствор окрашивается в красный цвет или появляется осадок.

Катионы Cr^{3+} открывают окислением их до H_2CrO_6 . В пробирку поместите 3–4 капли исследуемого раствора, прилейте 5–7 капель 2 н. раствора гидроксида калия и 3–4 капли 3%-ного раствора пероксида водорода и нагрейте на водяной бане, пока зеленая окраска не перейдет в желтую.

Половину раствора перенесите в другую пробирку, охладите, добавьте 2 н. раствор азотной кислоты до кислой реакции на лакмус, снова добавьте 2 капли пероксида водорода H_2O_2 , 5 капель изоамилового спирта или эфира и взболтайте. Образование синего кольца на поверхности смеси говорит о наличии катиона Cr^{3+} .

Катион Zn^{2+} открывают при помощи дитизона. В фарфоровую чашку налейте 2–3 капли испытуемого раствора, 1 мл смеси (0,5 мл 2 н. раствора уксусной кислоты и 0,5 мл 2 н. раствора ацетата натрия), 4–5 капель 1 н. раствора тиосульфата натрия и прибавьте 1 мл раствора дитизона в хлороформе или четыреххлористом углероде, снова перемешайте. При наличии катиона Zn^{2+} слой растворителя приобретает красную окраску.

Катион Mn^{2+} определяют реакцией окисления до иона MnO_4^- .

Катион Mg^{2+} удобно открывать при помощи магнезона (I) или магнезона (II), а также микрокристаллоскопической реакцией гидрофосфата натрия Na_2HPO_4 . При обнаружении катиона Mg^{2+} магнезоном (I) или магнезоном (II) поступают следующим образом: на предметное стекло нанесите 2–3 капли анализируемого раствора и одну каплю реактива. При наличии катиона Mg^{2+} появляется осадок или посинение раствора. Если смесь окрашивается в желтый цвет, то следует добавить 2–3 капли 2 н. раствора гидроксида натрия.

Определение Sb^{+3} и Sb^{+5} . К 2–3 каплям раствора прибавьте 10 капель воды, перемешайте и наблюдайте продукты реакции гидролиза. Образование осадка указывает на наличие ионов Sb^{+3} , Sb^{+5} .

Определение Sn^{+2} (Sn^{+4}) в присутствии сурьмы Sb^{+3} проводят в присутствии анилина.

Определение катионов Bi^{3+} . При отсутствии в растворе ионов Sb^{+3} и Hg^{2+} катион Bi^{3+} легко открывается свежеприготовленным раствором хлорида олова SnCl_2 в щелочной среде. В присутствии ионов Sb^{+3} и Hg^{2+} катион Bi^{3+} можно обнаружить так: в пробирку поместите 6 капель анализируемого раствора, добавьте 5–7 капель 2 н. раствора серной кислоты, бросьте 2–3 кристаллика тиосульфата натрия, нагрейте на кипящей водяной бане 4–5 минут. Осадок обработайте 10 каплями разбавленной азотной кислоты и снова центрифугируйте. В центрифугате определите катион Bi^{3+} любой частной реакцией.

Катион Co^{2+} легко обнаруживается капельным методом на фильтровальной бумаге концентрированным раствором роданида аммония NH_4SCN .

Катион Ni^{2+} можно обнаружить реакцией Чугаева.

Открытие катиона Cd^{2+} . В пробирку налейте 2–3 капли испытуемого раствора, добавьте 3–4 капли 2 н. раствора серной кислоты, добавьте 1–2 кристаллика тиосульфата натрия $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$, подержите 5 минут на кипящей водяной бане и отцентрифугируйте. Затем на полоску фильтровальной бумаги нанесите 2–3 капли центрифугата и держите над склянкой с сероводородной водой. Появление желтого окрашивания говорит о наличии катиона Cd^{2+} .

Катион Cu^{2+} открывают действием раствора аммиака.

Катион Hg^{2+} можно обнаружить реакцией с иодидом калия KI или с хлоридом олова SnCl_2 в присутствии анилина $\text{C}_6\text{H}_5\text{NH}_2$.

Вопросы и задания:

1. Какие катионы относятся к четвертой аналитической группе?
2. Какие катионы относятся к пятой аналитической группе?
3. Какие катионы относятся к шестой аналитической группе?
4. Напишите реакции катионов четвертой аналитической группы с групповым реагентом.
5. Перечислите частные реакции и специфические реакции катионов пятой аналитической группы.
6. Составьте схему анализа смеси катионов четвертой, пятой и шестой аналитических групп, используя дробный ход анализа.
7. Каковы аналитические сигналы обнаружения катионов четвертой аналитической группы?
8. Какие ионы препятствуют обнаружения катионов пятой аналитической группы?
9. Каковы аналитические сигналы обнаружения катионов шестой аналитической группы?
10. Предложите схему анализа раствора, содержащего следующие ионы: Ni^{2+} ; Mn^{2+} . Напишите уравнения аналитических реакций и укажите условия их проведения.

2.3.8 Лабораторная работа «Анализ смеси катионов всех шести групп»

Ход анализа

Предварительные испытания. При анализе смеси катионов всех аналитических групп прежде всего необходимо обратить внимание на окраску и реакцию раствора. Отсутствие окраски дает возможность предположить, что в растворе нет ионов Cr^{3+} , Fe^{3+} , Cu^{2+} , Ni^{2+} . Нейтральная реакция раствора показывает, что катионы Sn^{2+} , Sn^{+4} , Bi^{3+} , Hg^{2+} отсутствуют. Затем в отдельных пробах раствора проводят реакции с серной и хлороводородной кислотами, а также с хлоридом олова.

Если при прибавлении к отдельной пробе исследуемого раствора серной кислоты осадка не образуется, то в растворе отсутствуют катионы Pb^{2+} , Sr^{2+} , Ba^{2+} и, вероятно, катион Ca^{2+} . Если не выпадает осадок при пробе с хлороводородной кислотой, то можно сделать вывод, что катионов Ag^+ , Hg^{2+} и, возможно, катиона Pb^{2+} нет. Если же при прибавлении к отдельной порции раствора гидроксида натрия и хлорида олова SnCl_2 не появляется черный осадок, то это является основанием предположить, что катионы Bi^{3+} , Hg^{2+} , $[\text{Hg}_2]^{2+}$ отсутствуют. Испытуемый раствор может быть с осадком и без него. Анализ смеси катионов

всех шести групп можно проводить с отделением осадка или без отделения последнего.

Анализ смеси без осадка

Предварительное определение катионов Fe^{2+} , Fe^{3+} и NH_4^+ проводят из отдельных проб.

Отделение и открытие катионов Pb^{2+} , Ag^+ , $[Hg_2]^{2+}$ проводят так же, как при анализе смеси катионов первых трех групп. В состав центрифугата (I) будут входить катионы первой, третьей, четвертой, пятой и шестой групп.

Выделение и обнаружение катионов третьей группы. Центрифугат после отделения хлоридов $PbCl_2$, Hg_2Cl_2 и $AgCl$ обрабатывают 8–10 каплями 2 н. раствора серной кислоты, нагревают 4–5 минут, дают постоять и в дальнейшем исследуют.

Открытие катионов первой группы NH_4^+ , K^+ , Na^+ . Возьмите 1 мл центрифугата (после отделения катионов третьей группы), нейтрализуйте его до слабощелочной реакции концентрированным раствором аммиака, добавьте 5–6 капель карбоната аммония.

Перемешайте смесь, осадок отделите центрифугированием. Раствор упарьте досуха на сетке и прокалите до полного удаления следов катиона NH_4^+ (проба с реактивом Несслера). Полученный после прокаливания осадок растворите в 5–6 каплях дистиллированной воды и определите катион K^+ и катион Na^+ .

Выделение и открытие катионов четвертой, пятой и шестой групп. Центрифугат после отделения катионов третьей группы нейтрализуйте гидроксидом натрия до щелочной реакции на лакмус, наполовину упарьте и анализируйте. Кроме того, смесь катионов четвертой, пятой и шестой групп, как это было указано выше, можно исследовать дробным методом.

Особой тщательности и вдумчивости при выполнении работы требует открытие Sb^{3+} , Sb^{+5} и Mg^{2+} .

Вопросы и задания:

1. Составьте схему анализа смеси катионов всех шести аналитических групп.
2. Каковы аналитические сигналы обнаружения катионов первой аналитической группы?
3. Какие ионы препятствуют обнаружения катионов пятой аналитической группы?
4. Каковы аналитические сигналы обнаружения катионов шестой аналитической группы?
5. Предложите схему анализа раствора, содержащего следующие ионы: Ni^{2+} ; Mn^{2+} . Напишите уравнения аналитических реакций и укажите условия их проведения.
6. Как обнаружить катионы K^+ и Fe^{3+} в растворе комплексной соли $K_3[Fe(CN)_6]$? Написать уравнения реакций.

7. Как можно отделить друг от друга катионы Cu^{2+} , Hg^{2+} , Ni^{2+} и Co^{2+} . Написать уравнения реакций.

2.4 КАЧЕСТВЕННЫЙ АНАЛИЗ АНИОНОВ

Большинство анионов открываются дробным методом с помощью специфических реакций, поэтому групповые реактивы применяются только при обнаружении анионов соответствующей группы. Это значительно облегчает и ускоряет проведение анализа, так как избавляет химиков-аналитиков в случае отрицательной реакции с групповыми реагентами от необходимости искать в растворе анионы данной группы.

2.4.1 Лабораторная работа «Реакции и ход анализа смеси анионов первой, второй и третьей групп»

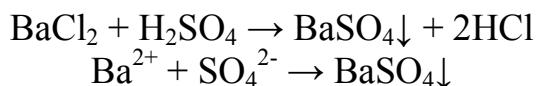
Анализ анионов первой аналитической группы

К первой аналитической группе анионов относятся сульфат-ион SO_4^{2-} , сульфит-ион SO_3^{2-} , карбонат-ион CO_3^{2-} , фосфат-ион PO_4^{3-} , силикат-ион SiO_3^{2-} .

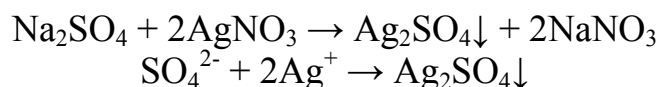
Эти анионы образуют с катионом Ba^{2+} соли, мало растворимые в воде, но, за исключением сульфата бария, хорошо растворимые в разбавленных минеральных кислотах. Поэтому выделить анионы этой группы в виде осадка групповым реагентом – хлоридом бария BaCl_2 можно только в нейтральной или слабощелочной среде. Анионы первой группы образуют с катионами серебра Ag^+ соли, растворимые в разбавленной азотной кислоте, а сульфат серебра Ag_2SO_4 растворим даже в воде.

Частные реакции сульфат-аниона SO_4^{2-}

1. Хлорид бария BaCl_2 образует с анионом SO_4^{2-} белый осадок BaSO_4 :



2. Нитрат серебра AgNO_3 при взаимодействии с анионом SO_4^{2-} в концентрированных растворах образует белый осадок сульфата серебра Ag_2SO_4 , растворимый в азотной кислоте:



Опыт. Налейте в две пробирки по 3–4 капли раствора сульфата натрия Na_2SO_4 и добавьте в первую 2–3 капли раствора хлорида бария, а во вторую –

3–4 капли раствора нитрата серебра. Обратите внимание на характер осадков и проверьте их растворимость.

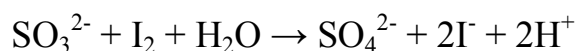
Условия проведения опыта:

1) реакцию образования BaSO_4 можно проводить как в нейтральных, так и в кислых средах ($\text{pH} \leq 7$);

2) осадок Ag_2SO_4 будет выпадать только из концентрированных растворов (растворимость $\text{Ag}_2\text{SO}_4 = 2,6 \cdot 10^{-2}$ моль/л).

Частные реакции сульфит-аниона SO_3^{2-}

1. *Иодная или бромная вода* при взаимодействии с растворами сульфитов обесцвечивается:



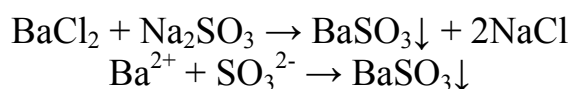
Опыт. Налейте в пробирку 4–5 капель раствора сульфита натрия, добавьте 5 капель раствора серной кислоты и 2–3 капли раствора иода. Раствор иода обесцвечивается.

Условия проведения опыта:

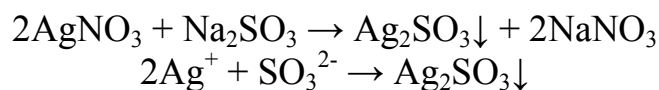
1) реакцию можно проводить как в нейтральных, так и в кислых средах. Полнее протекает при $\text{pH} < 7$;

2) ионы-восстановители и ионы-окислители мешают проведению реакции.

2. *Хлорид бария BaCl_2* образует с анионом SO_3^{2-} белый осадок сульфита бария BaSO_3 , растворимый в кислотах:



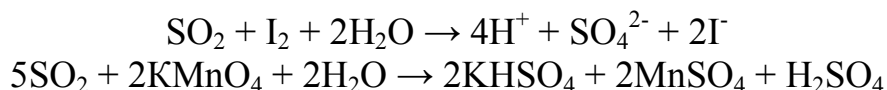
3. *Нитрат серебра AgNO_3* образует с анионом SO_3^{2-} белый осадок сульфита серебра Ag_2SO_3 , растворимый в азотной кислоте:



Кислоты разлагают все сульфиты с выделением оксида серы:



Для обнаружения оксида серы (IV) используется его способность обесцвечивать растворы иода или перманганата калия:



Опыт. В пробирку налейте несколько капель раствора сульфита натрия Na_2SO_3 и 2–3 капли соляной кислоты. В ушко нихромовой проволоки, вставленной в пробирку, поместите каплю разбавленного раствора иода, окрашенного крахмалом в синий цвет, пробирку закройте пробкой, которая имеет прорез, и нагрейте содержимое. При этом капля через некоторое время обесцвечивается. Открытию аниона SO_3^{2-} таким способом мешает анион S^{2-} , так как при действии кислот на сульфиды выделяется сероводород H_2S , который тоже обесцвечивает растворы иода и перманганата калия KMnO_4 .

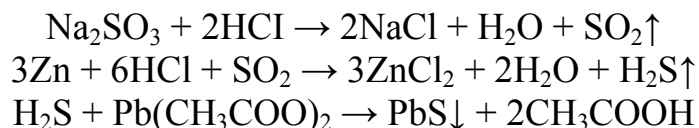
Условия проведения опыта:

- 1) раствор сульфита натрия должен быть достаточно концентрированным (10–15%) и свежеприготовленным;
- 2) обнаружению сульфит-иона мешает наличие восстановителей.

4. Сульфит-ион можно восстановить до сероводорода.

Опыт. К раствору сульфита натрия Na_2SO_3 прибавьте избыток 2 н. раствора хлороводородной кислоты и кусочек металлического цинка.

При этом выделяется сероводород, который узнается по запаху, по почернению бумаги, смоченной раствором ацетата свинца:



Условия проведения опыта:

- 1) реакция протекает при pH 4;
- 2) испытуемый раствор не должен содержать других восстановителей;
- 3) для проведения опыта может быть использован только химически чистый цинк.

5. Обесцвечивание красителя. Сульфиты обладают способностью обесцвечивать некоторые красители, что может быть использовано для обнаружения аниона SO_3^{2-} .

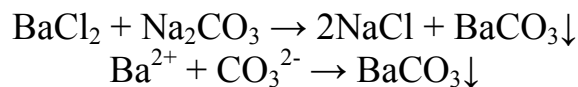
Опыт. Поместите каплю фуксина в углубление капельной пластинки и туда же прибавьте каплю нейтрального исследуемого раствора. В присутствии аниона SO_3^{2-} происходит обесцвечивание раствора.

Условия проведения опыта:

- 1) реакцию проводят при pH 7–8;
- 2) кислые растворы предварительно нейтрализуют дикарбонатом натрия NaHCO_3 ;
- 3) анион S^{2-} мешает обнаружению SO_3^{2-} , так как тоже обесцвечивает указанный краситель.

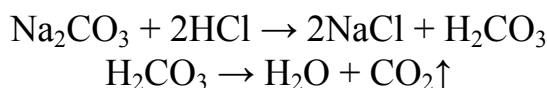
Частные реакции карбонат-аниона CO_3^{2-}

1. Хлорид бария BaCl_2 осаждает анион CO_3^{2-} , образуется белый осадок карбоната бария, растворимый в кислотах (кроме серной кислоты):

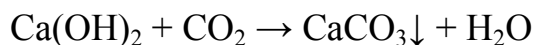


2. Нитрат серебра AgNO_3 образует с анионом CO_3^{2-} белый осадок, растворимый в кислотах (кроме HCl).

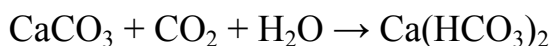
3. Кислоты разлагают соли угольной кислоты с выделением оксида углерода (IV):



Оксид углерода можно обнаружить известковой водой (насыщенный раствор $\text{Ca}(\text{OH})_2$):



Опыт. В пробирку поместите 5 – 8 капель исследуемого раствора и прилейте такой же объем 2 н хлороводородной кислоты. Не плотно вставьте пипетку с 2 – 3 каплями известковой воды. Наблюдайте помутнение известковой воды. Следует иметь в виду, что помутнение скоро может исчезнуть вследствие образования кислой соли:



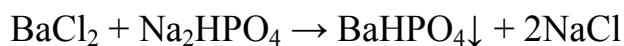
Условия проведения опыта:

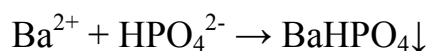
- 1) реакцию следует проводить при $\text{pH} < 7$;
- 2) известковая вода должна быть свежеприготовленной и прозрачной;
- 3) анионы SO_3^{2-} мешают проведению данной реакции.

4. Обнаружение аниона CO_3^{2-} в присутствии аниона SO_3^{2-} . Анионы SO_3^{2-} мешают обнаружению анионов CO_3^{2-} , так как выделяющийся при действии кислот оксид серы (IV) может дать с известковой водой $\text{Ca}(\text{OH})_2$ белый осадок сульфита кальция. Поэтому, обнаружив анион SO_3^{2-} , необходимо его окислить в анион SO_4^{2-} . Для этого перед обнаружением аниона CO_3^{2-} нужно добавить 4–6 капель пероксида водорода и далее открывать анион CO_3^{2-} .

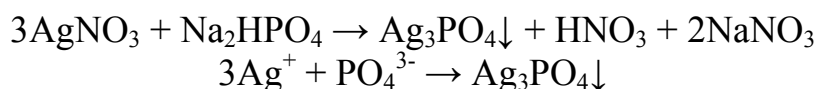
Частные реакции фосфат-иона PO_4^{3-}

1. Хлорид бария образует с анионом PO_4^{3-} белый осадок гидрофосфата бария BaHPO_4 , растворимый в кислотах (кроме H_2SO_4):

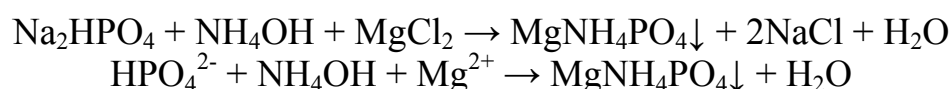




2. *Нитрат серебра* AgNO_3 с анионами PO_4^{3-} дает желтый осадок фосфата серебра Ag_3PO_4 , растворимый в азотной кислоте:



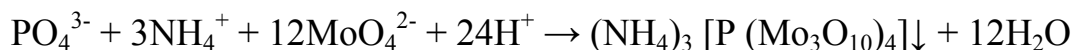
3. *Магнезиальная смесь* (смесь MgCl_2 , NH_4OH и NH_4Cl) с анионами PO_4^{3-} образует белый кристаллический осадок:



Опыт. К 5–6 каплям хлорида магния прибавьте несколько капель раствора аммиака, образовавшийся осадок гидроксида магния растворите, добавляя хлорид аммония, а затем прибавьте несколько капель раствора гидрофосфата натрия Na_2HPO_4 . Образующийся белый осадок магний-аммоний фосфата MgNH_4PO_4 укажет на присутствие анионов PO_4^{3-} .

Условия проведения опыта: избегать избытка хлорида аммония, который может вызвать образование комплексных ионов.

4. *Молибденовая жидкость* (раствор молибдата аммония $(\text{NH}_4)_2\text{MoO}_4$ в азотной кислоте) образует с анионами PO_4^{3-} желтый кристаллический осадок 12-молибдофосфата аммония:



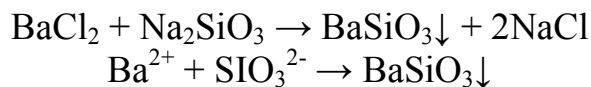
Опыт. Поместите в пробирку 8 капель раствора молибдата аммония $(\text{NH}_4)_2\text{MoO}_4$ и 8 капель концентрированной азотной кислоты. К смеси прибавьте 2–3 капли раствора фосфата натрия, перемешайте стеклянной палочкой и слегка нагрейте до 40–50°C на водяной бане. Обратите внимание на характер и цвет осадка. Анионы SO_3^{2-} , S^{2-} и др. восстанавливают шестивалентный молибден MoO_4^{2-} до молибденовой сини (смесь соединений молибдена различных степеней окисления). Поэтому раствор окрашивается в синий цвет. Для удаления восстановителей необходимо прокипятить 2–3 капли раствора с 1–2 каплями концентрированной азотной кислоты, после чего провести реакцию открытия анионов PO_4^{3-} .

Условия проведения опыта:

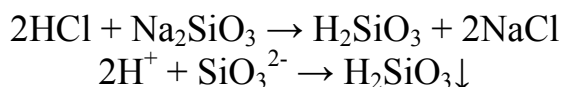
- 1) реакцию проводят при $\text{pH} \leq 1$;
- 2) умеренное нагревание способствует образованию осадка;
- 3) анионы-восстановители и HCl мешают проведению реакции.

Частные реакции силикат-иона SiO_3^{2-}

1. Хлорид бария BaCl_2 образует с анионами SiO_3^{2-} белый осадок силиката бария BaSiO_3 :

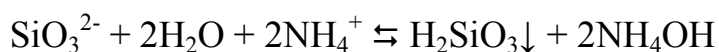
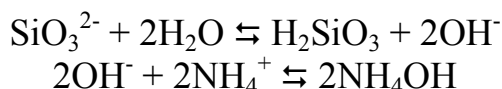


2. Разбавленные кислоты образуют с концентрированными растворами силикатов белый студенистый осадок (гель) кремниевой кислоты:



Если осадок на холоде не образуется, то раствор необходимо нагреть.

3. Соли аммония при действии на анион SiO_3^{2-} выделяют из растворов силикатов кремниевую кислоту. Гидролиз усиливается в результате связывания образующихся ионов OH^- ионами NH_4^+ . Если осадок на холоде не появляется, то раствор нагрейте:



Опыт. Налейте в пробирку 4–5 капель силиката натрия Na_2SiO_3 , добавьте 4–5 капель дистиллированной воды, бросьте 2–3 кристаллика хлорида аммония NH_4Cl и нагрейте. При этом образуется студенистый осадок кремниевой кислоты.

Условия проведения опыта:

- 1) реакция протекает при избытке хлорида аммония NH_4Cl ;
- 2) нагревание способствует процессу гидролиза и ускоряет выделение осадка.

Анализ анионов второй аналитической группы

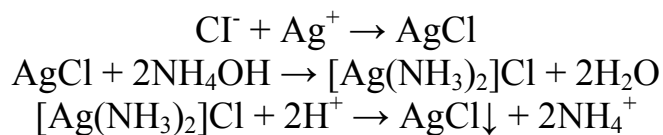
Ко второй аналитической группе анионов относятся хлорид-ион Cl^- , бромид-ион Br^- , иодид-ион I^- и сульфид-ион S^{2-} .

Эти анионы образуют с катионом Ag^+ соли, нерастворимые в воде и разбавленной азотной кислоте. Групповым реагентом на анионы второй группы является нитрат серебра AgNO_3 в присутствии азотной кислоты HNO_3 . Хлорид бария BaCl_2 с анионами второй группы осадков не образует.

Частные реакции хлорид-иона Cl^-

1. Нитрат серебра AgNO_3 образует с анионом Cl^- белый творожистый осадок хлорида серебра, нерастворимый в воде и кислотах. Осадок растворяет-

ся в аммиаке, при этом образуется комплексная соль серебра $[\text{Ag}(\text{NH}_3)_2]\text{Cl}$. При действии азотной кислоты комплексный ион разрушается и хлорид серебра снова выпадает в осадок. Реакции протекают в такой последовательности:



Опыт. В коническую пробирку к 2–3 каплям раствора хлорида натрия прибавьте 1–2 капли раствора нитрата серебра. Выпавший осадок отделите центрифугированием. К осадку добавьте раствор аммиака до полного растворения. В полученном растворе откройте хлорид-ион Cl^- действием 3–5 капель 2 н. раствора азотной кислоты. Однако обнаружение хлорид-иона Cl^- этой реакцией в присутствии бромид-иона Br^- не представляется возможным. В отличие от хлорида серебра AgCl ($\text{ПР} = 1,56 \cdot 10^{-10}$) иодид серебра AgI имеет значительно меньшее произведение растворимости ($\text{ПР} = 1,5 \cdot 10^{-16}$) и практически нерастворим в растворе аммиака, а бромид серебра AgBr ($\text{ПР} = 7,7 \cdot 10^{-13}$) растворяется в нем и в дальнейшем будет мешать открытию хлорид-иона Cl^- . Для понижения растворимости бромида серебра осадки AgCl , AgBr и AgI обрабатывают 12%-ным раствором карбоната аммония $(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$. Хлорид серебра перейдет в раствор в виде комплексной соли – диаминоаргентахлорида $[\text{Ag}(\text{NH}_3)_2]\text{Cl}$. После отделения осадка в центрифугате открывают хлорид-ион Cl^- действием раствора бромида калия KBr . Появление небольшого светло-желтого осадка укажет на присутствие аниона Cl^- в исследуемом растворе.

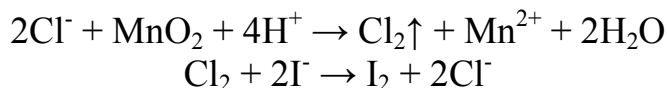
Опыт. В центрифужную пробирку внесите по 2 капли растворов хлорида, бромида и иодида калия. Смесь подкислите каплей раствора азотной кислоты и прибавьте 5–6 капель раствора нитрата серебра AgNO_3 . Осадок после отделения центрифугированием промойте 2–3 раза горячей водой. Прибавьте к нему 6–8 капель 12%-ного раствора карбоната аммония $(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$ и энергично перемешайте. Отцентрифугируйте осадок. Центрифугат разделите на две части. К одной прибавьте 2 капли раствора бромида калия и наблюдайте появление светло-желтого осадка. К другой части прибавьте по каплям 2 н. раствор азотной кислоты до кислой реакции. Наблюдайте появление белого осадка.

Условия проведения опыта:

- 1) реакцию проводят в азотнокислой среде;
- 2) осадок, состоящий из хлорида, бромида и иодида серебра AgCl , AgBr , AgI , обрабатывают раствором карбоната аммония небольшими порциями, стремясь получить количество фильтрата, достаточное для определения хлорид-иона;
- 3) вместо карбоната аммония лучше пользоваться реактивом Фаургольца (раствор, содержащий в 1 л 0,25 моль NH_4OH и 0,01 моль AgNO_3).

2. Оксид марганца MnO_2 , оксид свинца PbO_2 и другие окислители при взаимодействии с анионом Cl^- окисляют его до свободного хлора, который лег-

ко обнаружить по запаху и посинению бумаги, смоченной раствором иодида калия и крахмального клейстера:



Иодид и бромид-ионы I^- , Br^- мешают протеканию этой реакции.

Частные реакции бромид-иона Br^-

1. *Нитрат серебра* AgNO_3 образует с бромид-ионом Br^- желтоватый осадок бромида серебра AgBr , нерастворимый в азотной кислоте и плохо растворимый в аммиаке.

2. *Хлорная вода* при взаимодействии с бромид-ионами окисляет их до свободного брома.

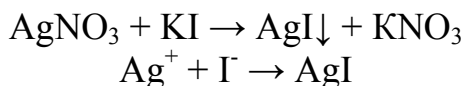
Опыт. В пробирку поместите 1–2 капли раствора бромида натрия NaBr , подкислите несколькими каплями 2 н раствора серной кислоты, прибавьте 1–2 капли хлорной воды. Вследствие выделения свободного брома раствор буреет. Добавьте 5–6 капель бензола и взболтайте. Бензол окрашивается в красновато-бурый цвет (бензольное кольцо), а при избытке хлорной воды становится лимонно-желтым вследствие образования хлорида брома BrCl .

Условия проведения опыта:

- 1) реакция протекает при pH 5–7;
- 2) избыток хлорной воды может вызвать образование хлорида брома BrCl ;
- 3) ионы-восстановители мешают проведению реакции, поэтому должны быть удалены или окислены;
- 4) вместо бензола могут использоваться хлороформ, четыреххлористый углерод, бензин и другие растворители.

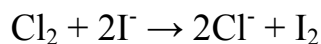
Частные реакции иодид-ионов I^-

1. *Нитрат серебра* AgNO_3 образует с анионами I^- желтый осадок иодида серебра AgI , нерастворимый в азотной кислоте и растворе аммиака (отличие от AgCl):

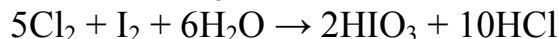


2. *Катионы свинца* Pb^{2+} образуют с иодид-ионом I^- золотистый осадок иодида свинца PbI_2 .

3. *Хлорная вода*, как и для бромид-ионов Br^- , является важнейшим реактивом на иодид-ионы I^- . При прибавлении ее к растворам иодидов в кислой среде происходит окисление иодид-ионов I^- до свободного иода, который окрашивает крахмал в синий цвет, а органические растворители – в фиолетовый цвет:



При избытке хлорной воды фиолетовая окраска исчезает вследствие образования иодноватой кислоты HIO_3 :



Применение в качестве окислителя хлора позволяет открыть как иодид-ион I^- , так и бромид-ион Br^- при их совместном присутствии.

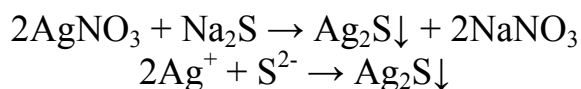
Опыт. Смешайте по капле раствора иодида калия KI и бромида калия KBr , разбавьте водой в 2 раза, подкислите 2–3 каплями 2 н. раствора серной кислоты, прилейте несколько капель бензола и прибавляйте по капле хлорную воду, каждый раз хорошо взбалтывая содержимое пробирки. При этом в соответствии с окислительными потенциалами сначала окисляется иодид-ион I^- .

Появляется характерная для иода фиолетовая окраска бензольного слоя.

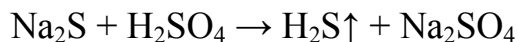
Вслед за исчезновением фиолетовой окраски появляется красно-бурая окраска от брома, сменяющаяся затем на лимонно-желтую. Если в растворе присутствуют анионы S^{2-} и SO_3^{2-} (более сильные восстановители), чем анионы I^- и Br^- , то окисление анионов I^- и Br^- начинается после того, как анионы S^{2-} и SO_3^{2-} будут окислены. Сделайте вывод из этого опыта. Каковы условия проведения реакции?

Частные реакции сульфид-иона S^{2-}

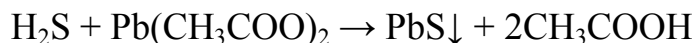
1. *Нитрат серебра* AgNO_3 образует с анионом S^{2-} черный осадок сульфида серебра Ag_2S , который нерастворим в растворе аммиака, но растворяется при нагревании в разбавленной азотной кислоте:



2. *Кислоты* (H_2SO_4 , HCl) при действии на сульфиды разлагают их с образованием сероводорода:



Сероводород можно обнаружить по запаху, а также по почернению бумаги, смоченной раствором ацетата свинца $\text{Pb}(\text{CH}_3\text{COO})_2$ при поднесении ее к отверстию пробирки:



Анализ анионов третьей аналитической группы

К третьей группе анионов относятся нитрат-ион NO_3^- , нитрит-ион NO_2^- , ацетат-ион CH_3COO^- . Катионы бария Ba^{2+} и серебра Ag^+ с анионами этой группы осадков не образуют. Группового реагента на анионы третьей группы нет.

Частные реакции нитрат-иона NO_3^-

1. Дифениламин $(\text{C}_6\text{H}_5)_2\text{NH}$ с нитрат-ионом NO_3^- образует интенсивно-синее окрашивание.

Опыт. На чистое и сухое часовое стекло поместите 4–5 капель раствора дифениламина в концентрированной серной кислоте. Внесите туда же стеклянной палочкой каплю испытуемого раствора и перемешайте. В присутствии аниона NO_3^- появляется интенсивно-синяя окраска раствора вследствие окисления дифениламина. Аналогичное окрашивание дает и анион NO_2^- .

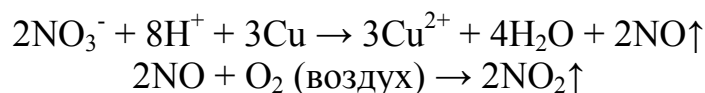
Условия проведения опыта:

1) окислители и иодид-ион I^- , который может окисляться серной кислотой до I_2 , мешают проведению реакции;

2) анионы-восстановители SO_3^{2-} , S^{2-} и др. также мешают открытию нитрат-иона NO_3^- ;

3) для выполнения реакции лучше брать разбавленные растворы испытуемых веществ.

2. Металлическая медь в концентрированной серной кислоте восстанавливает нитрат-ион NO_3^- до оксида азота:



Опыт. К 2–3 каплям раствора нитрата калия прилейте несколько капель концентрированной серной кислоты, положите кусочек металлической меди и нагрейте. Выделяется оксид азота (IV, белый экран).

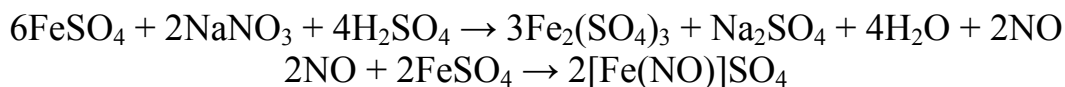
Условия проведения опыта:

1) медные стружки берутся обезжиренные и свободные от загрязнений;

2) при наличии нитрит-ионов их предварительно удаляют нагреванием с хлоридом аммония NH_4Cl , так как они мешают проведению реакции.

3. Сульфат железа (II) с нитрат-ионом NO_3^- образует в концентрированном растворе серной кислоты комплексную соль бурого цвета $[\text{Fe}(\text{NO})]\text{SO}_4$.

Опыт. Поместите на часовом стекле каплю раствора нитрата, туда же внесите маленький кристаллик сульфата железа FeSO_4 и прибавьте каплю концентрированной серной кислоты. Вокруг кристалла появляется бурое кольцо вследствие образования комплексного соединения $[\text{Fe}(\text{NO})]\text{SO}_4$:



Анионы I^- и Br^- образуют сходные по окраске кольца. Анион NO_2^- дает эту реакцию с более разбавленными кислотами.

4. Металлический алюминий в сильнощелочной среде восстанавливает нитраты до аммиака:



Опыт. Поместите в пробирку 4 капли раствора нитрата калия и добавьте 6 капель 6 н раствора гидроксида натрия. Внесите в раствор кусочек алюминия. Отверстие пробирки закройте влажной красной лакмусовой бумажкой. Наблюдайте ее посинение.

Условия проведения опыта:

- 1) восстановление ведут в умеренно щелочной среде во избежание слишком интенсивного протекания процесса;
- 2) пробирку рекомендуется закрыть кусочком ваты (тампоном), для того чтобы задержать брызги раствора щелочи, которые захватываются выделяющимся газом;
- 3) обнаружению аниона NO_3^- мешает ион NH_4^+ , который удаляют предварительным нагреванием со щелочью;
- 4) присутствие аниона NO_2^- также мешает открытию аниона NO_3^- .

5. *Микрористаллоскопическая реакция.* На каплю раствора, содержащего нитрат-ион NO_3^- подействуйте каплей 10-процентного раствора нитрона $\text{C}_{20}\text{H}_{16}\text{N}_4$ в 5-процентной уксусной кислоте. Выпадают характерные пучки игл нитратнитрона.

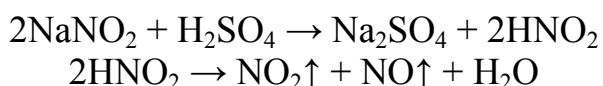
Условия проведения опыта:

- 1) проведению реакции мешают нитрит- и иодид-ионы NO_2^- , I^- , так как они также образуют кристаллические осадки;
- 2) для проведения реакции берут свежеприготовленный раствор нитрона.

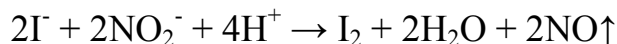
Частные реакции нитрит-иона NO_2^-

Описанные реакции для аниона NO_2^- , характерны также и для аниона NO_2^- . Анион NO_2^- можно отличить от аниона NO_3^- следующими реакциями:

1. *Кислоты разлагают все нитриты с выделением оксидов азота:*



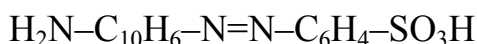
2. *Иодид калия KI в присутствии разбавленной серной кислоты окисляется нитритами до свободного иода:*



Опыт. К 4–5 каплям подкисленного серной кислотой раствора нитритов прибавьте столько же раствора иодида калия. Выделяется свободный иод, который узнается по посинению крахмальной бумажки.

Условия проведения опыта аналогичны условиям окисления иодид-иона.

3. *Сульфаниловая кислота $\text{H}_2\text{N}-\text{C}_6\text{H}_4-\text{SO}_3\text{H}$ и α -нафтиламин $\text{C}_{10}\text{H}_7-\text{NH}_2$ при взаимодействии с нитрит-ионами образуют окрашенный в красный цвет азокраситель состава:*

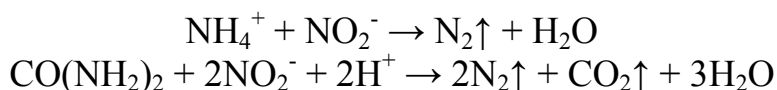


Опыт. К капле нейтрального или уксуснокислого исследуемого раствора, находящегося на часовом стекле, прибавьте по одной капле раствора сульфаниловой кислоты и нафтиламина. В присутствии аниона NO_2^- появляется характерная красная окраска.

Условия проведения опыта:

- 1) окислители, которые могут окислить нитрит-ион NO_2^- , мешают проведению опыта;
- 2) реакцию целесообразно проводить при малых концентрациях аниона NO_2^- в анализируемом растворе.

Удаление аниона NO_2^- можно осуществить путем нагревания раствора с твердым хлоридом аммония NH_4Cl или мочевиной:



Опыт. К 4–5 каплям исследуемого раствора прибавьте 5–6 капель хлорида аммония и осторожно нагрейте. При этом образовавшийся нитрит аммония полностью разрушается с выделением свободного азота.

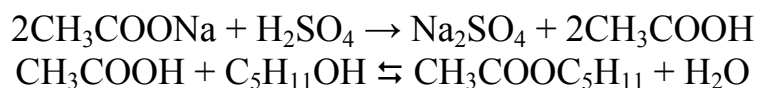
Опыт. В 4 каплях раствора, содержащего анион NO_2^- , растворите около 0,1 г мочевины, после чего в полученный раствор прибавьте 2–3 капли 2 н. раствора серной кислоты. Дайте жидкости некоторое время постоять, после чего сделайте пробу на анион NO_2^- с иодидом калия KI в присутствии крахмала. Обнаружение аниона NO_3^- в присутствии аниона NO_2^- может быть достигнуто только после удаления анионов NO_2^- из раствора вышеописанными методами.

Частные реакции ацетат-ионов CH_3COO^-

1. *Серная кислота*, взаимодействуя с ацетатами, вытесняет из них свободную уксусную кислоту, которая, улетучиваясь при нагревании, придает раствору специфический запах уксуса.

Опыт. В пробирку поместите 5–6 капель раствора ацетата натрия и добавьте 2 капли концентрированной серной кислоты. Осторожно нагрейте. Обнаружьте уксусную кислоту по запаху.

2. *При взаимодействии спиртов* с растворами ацетатов образуются эфиры, которые узнаются по запаху:



Опыт. К нескольким каплям раствора ацетата прибавьте 3–4 капли концентрированной серной кислоты и столько же капель амилового спирта $\text{C}_5\text{H}_{11}\text{OH}$, смесь нагрейте на водяной бане, после чего содержимое пробирки вылейте в стакан с холодной водой. Образуется амилацетат характерного запаха.

Условия проведения опыта:

- 1) амиловый спирт не следует брать в избытке, так как, обладая резким запахом, он мешает обнаружить запах амилацетата «грушевой эссенции»;

2) нагревание смеси следует проводить 4–5 минут (до образования ацетата);

3) для ускорения реакции рекомендуется добавить кристаллик нитрата серебра, который играет роль катализатора;

4) хлорид железа FeCl_3 при взаимодействии с растворами ацетатов образует ацетат железа красно-бурого цвета, который при разбавлении и нагревании легко подвергается гидролизу с образованием осадка основной соли ацетата железа (III):



Опыт. К 6 каплям испытуемого раствора прибавьте столько же хлорида железа FeCl_3 . При этом образуется красно-бурый осадок ацетата железа. При разбавлении раствора водой в 2–3 раза и нагревании выпадает осадок основной соли ацетата железа (III) $[\text{Fe}(\text{OH})_2\text{CH}_3\text{COO}]$. Открывать ацетат-ионы этой реакцией нельзя в присутствии анионов CO_3^{2-} , I^- , SO_3^{2-} , PO_4^{3-} , S^{2-} . Их необходимо осадить хлоридом бария и нитратом серебра. Реакция протекает при pH 5–8.

Вопросы и задания:

1. Какие анионы относятся к первой аналитической группе?
2. Напишите реакции анионов первой аналитической группы с групповым реагентом.
3. Перечислите частные реакции и специфические реакции анионы первой аналитической группы.
4. Какие анионы относятся ко второй аналитической группе?
5. Напишите реакции анионов второй аналитической группы с групповым реагентом.
6. Перечислите частные реакции и специфические реакции анионы второй аналитической группы.
7. Какие анионы относятся к третьей аналитической группе?
8. Перечислите частные реакции и специфические реакции анионы третьей аналитической группы.

2.4.2 Лабораторная работа «Анализ смеси анионов первой, второй и третьей групп»

Ход анализа

Для анализа возьмите около 30 капель (1,5 мл) испытуемого раствора (в котором присутствуют только соли щелочных металлов). Остальную часть раствора сохраните до окончания исследования и сдачи результатов работы.

Предварительные испытания

Проба на анионы первой группы. К 4–5 каплям нейтрального или слабощелочного раствора (pH 7–9) прибавьте столько же раствора хлорида бария.

Образование осадка указывает на присутствие анионов первой группы. В таком случае проделайте частные реакции на каждый анион первой группы.

Проба на анионы второй группы. К 4–5 каплям исследуемого раствора прибавьте несколько капель азотной кислоты и 4–5 капель раствора нитрата серебра. Если осадок образуется, значит, присутствуют анионы второй группы. В отдельной порции раствора откройте анионы второй группы.

Испытание реакции раствора на универсальную индикаторную бумагу. Если реакция показала кислую среду $\text{pH} < 2$, в растворе не могут присутствовать анионы CO_3^{2-} , SO_3^{2-} , NO_2^- .

Проба на анионы-окислители. К 5–6 каплям исследуемого раствора, подкисленного 2 н. раствором серной кислоты, прибавьте 2–3 капли раствора иодида калия KI и несколько капель крахмального клейстера. При наличии аниона-окислителя NO_2^- раствор окрашивается в синий цвет.

Испытание на анионы-восстановители. К 5–6 каплям исследуемого раствора прибавьте 2 капли 1 н. раствора серной кислоты и 2–3 капли разбавленного раствора перманганата калия KMnO_4 . Если при этом перманганат калия обесцвечивается, то в растворе могут присутствовать анионы-восстановители SO_3^{2-} , NO_2^- , I^- , Br^- , возможно, и Cl^- .

Проба на выделение газов. К 3–4 каплям исследуемого раствора прилейте 3 капли 4 н. раствора серной кислоты и слегка встряхните пробирку. Если выделение газа незаметно, то слегка нагрейте раствор. Выделение пузырьков газа указывает на возможное присутствие анионов CO_3^{2-} , SO_3^{2-} , S^{2-} , NO_2^- . По свойствам газов CO_2 , SO_2 , H_2S , NO_2 (запах, цвет) установите их возможный состав. На основании предварительных испытаний сделайте вывод о том, какие анионы могут находиться в растворе. После этого приступите к их обнаружению.

Обнаружение отдельных анионов

Сульфат-ион SO_4^{2-} открывают дробным путем из отдельной пробы раствора действием хлорида бария BaCl_2 в подкисленной (азотной или хлороводородной кислотой) среде.

Сульфит-ион SO_3^{2-} открывают из отдельной порции раствора разложением серной кислотой (при нагревании). Выделяющийся оксид серы (IV) пропускают через раствор перманганата калия KMnO_4 .

Если в растворе присутствуют анионы NO_2^- и S^{2-} , то от них необходимо освободиться, так как они мешают открытию аниона SO_3^{2-} . К 4 каплям исследуемого раствора прибавьте 4 капли раствора хлорида бария. Полученный осадок отделите центрифугированием, промойте его водой и обработайте 2–3 каплями 2 н. раствора хлороводородной кислоты. Выделяющийся газ исследуйте на оксид серы (IV).

Карбонат-ион CO_3^{2-} открывают из отдельной порции раствора частной реакцией. Если в растворе присутствует анион SO_3^{2-} , то его предварительно надо окислить в анион SO_4^{2-} , так как он будет мешать обнаружению аниона CO_3^{2-} . Для этого к исследуемому раствору добавьте 8%-ный раствор пероксида

водорода и нагрейте на водяной бане. После этого испытайте раствор на анион CO_3^{2-} .

Силикат-ион SiO_3^{2-} обнаруживают из отдельной пробы испытуемого раствора путем обработки ее хлоридом аммония или хлороводородной кислотой.

Фосфат-ион PO_4^{3-} открывают из отдельной пробы раствора магниезальной смесью или молибденовой жидкостью.

Если в растворе присутствуют анионы второй группы и ион SiO_3^{2-} , то открытие фосфат-иона PO_4^{3-} производят следующим образом. К 5–6 каплям анализируемого раствора прилейте такой же объем раствора хлорида бария. Осадок отцентрифугируйте, промойте водой и растворите его в 2 н. растворе хлороводородной кислоты. Полученный солянокислый раствор нейтрализуйте аммиаком до pH 7–8, добавьте несколько кристаллов хлорида аммония, слегка нагрейте, если появится осадок поликремниевой кислоты, отфильтруйте и откройте анион PO_4^{3-} магниезальной смесью или молибденовой жидкостью.

Сульфид-ион S^{2-} открывают из отдельной пробы ацетатом свинца или окислением их до свободной серы. Ионы S^{2-} могут мешать открытию ионов хлора, брома и иода. Поэтому их рекомендуется удалять. Для этого к 5–6 каплям нейтрального или слабощелочного раствора (pH 7–9) добавляют раствор ZnSO_4 и нагревают. Образовавшийся сульфид цинка ZnS отделяют центрифугированием и в центрифугате открывают ионы Cl^- , Br^- , I^- .

Обнаружение хлорид-ионов. Если в испытуемом растворе отсутствуют бромид-ионы Br^- , то хлорид-ионы Cl^- открывают нитратом серебра AgNO_3 . Если же в растворе присутствуют бромид-ионы Br^- , то определять хлорид-ионы следует так же, но только осадок солей серебра обрабатывают не раствором аммиака NH_4OH , а карбонатом аммония $(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$ (лучше реактивом Фаургольта).

Обнаружение бромид-ионов Br^- . Открытие анионов Br^- осуществляется окислением их хлорной водой до свободного брома в присутствии бензола. Если присутствуют анионы-восстановители S^{2-} , SO_3^{2-} , то их вначале окисляют раствором перманганата калия KMnO_4 в кислой среде.

Опыт. Возьмите 5–6 капель раствора для анализа, добавьте 2 капли 2 н. раствора серной кислоты и прибавляйте по каплям, помешивая раствор перманганата калия KMnO_4 до бледно-малиновой окраски. В полученном растворе откройте бромид-ионы Br^- .

Обнаружение иодид-ионов I^- . К 5 каплям исследуемого раствора добавьте 2 капли концентрированной серной кислоты H_2SO_4 ($\rho = 1,84$). Выделившийся свободный иод обнаружьте влажной крахмальной бумажкой. При наличии в растворе ионов-восстановителей следует поступать так же, как указано при открытии ионов Br^- .

Обнаружение нитрат-ионов NO_3^- . Если по предварительным испытаниям отсутствуют ионы NO_2^- , то анионы NO_3^- открывают с дифениламином. Если же в растворе присутствуют анионы NO_2^- , то их следует предварительно удалить при помощи хлорида аммония или мочевины.

Обнаружение нитрит-ионов NO_2^- . Анионы NO_2^- открывают из отдельной пробы или действием минеральных кислот (выделение бурого газа), или иодидом калия, сульфаниловой кислотой и α -нафтиламином.

Обнаружение ацетат-ионов CH_3COO^- . Анионы CH_3COO^- открывают из отдельных проб испытуемого раствора действием концентрированной серной кислоты, или при помощи раствора хлорида железа (III), или действием изоамилового спирта в присутствии серной кислоты.

Вопросы и задания:

1. Составьте схему анализа смеси анионов первой, второй и третьей аналитических групп, используя дробный ход анализа.
2. Составьте схему анализа смеси анионов первой, второй и третьей аналитических групп, используя систематический ход анализа.
3. Каковы аналитические сигналы обнаружения анионов первой аналитической группы?
4. Какие ионы препятствуют обнаружению анионов второй аналитической группы?
5. Каковы аналитические сигналы обнаружения анионов третьей аналитической группы?
6. При действии нитрата бария на неизвестный раствор получили белый кристаллический осадок. Как установить, что в растворе находится ион CO_3^{2-} ?

2.5 КАЧЕСТВЕННЫЙ АНАЛИЗ СМЕСИ КАТИОНОВ И АНИОНОВ

2.5.1 Лабораторная работа «Анализ твердого вещества»

Для анализа твердого вещества берут 0,1–0,3 г его. Прежде чем приступить к анализу твердого вещества, его необходимо измельчить в фарфоровой ступке. Измельченный материал делят на три части: первая – для анализа катионов, вторая – для анализа анионов и третья – для проверки или повторения опытов.

Анализ начинают с испытания на растворимость вещества в различных растворителях сначала на холоде, а затем, если нужно, и при нагревании. Для этого несколько крупинок вещества обрабатывают 10–12 каплями дистиллированной воды, перемешивая стеклянной палочкой. Если вещество в горячей воде не растворилось, то пробуют растворять сначала в 2 н. растворе уксусной, затем в 2 н. растворе хлороводородной кислот. При отрицательном результате растворение проводят в концентрированных кислотах (хлороводородной, азотной), в царской водке, в растворе гидроксида аммония.

В зависимости от растворимости исследуемого вещества применяют различные варианты анализа.

Анализ вещества, растворимого в воде

Берут около 0,05–0,1 г полученного для анализа вещества и растворяют в 4–5 мл дистиллированной воды. По таблице растворимости делают заключение, какие соли могут присутствовать в растворе.

Прежде чем приступить к анализу, обращают внимание на окраску и реакцию раствора. По окраске раствора можно сделать предварительное заключение о наличии или отсутствии тех или иных ионов, например: Cu^{2+} , Co^{2+} , Ni^{2+} , Fe^{3+} , Cr^{3+} , CrO_4^{2-} , $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$ и др. Щелочная реакция раствора свидетельствует о присутствии в растворе гидроксидов или солей сильных оснований и слабых кислот (Na_2S , K_2CO_3 , CH_3COONa и т.п.). Кислая реакция указывает на присутствие в растворе свободных кислот, кислых солей или солей сильных кислот и слабых оснований (NH_4Cl , ZnCl_2 , AlCl_3 и т.п.). Нейтральная реакция указывает, что в растворе могут быть соли сильных кислот и сильных оснований (KCl , Na_2SO_4) или соли слабых кислот и слабых оснований, подобных $\text{NH}_4\text{CH}_3\text{COO}$.

После предварительного испытания раствора анализируемого вещества приступайте к открытию катионов и анионов.

Обнаружение катионов

Из отдельных проб раствора при помощи групповых реагентов определите, катионы каких аналитических групп присутствуют в растворе.

Испытание на катионы первой группы. К 3–4 каплям исследуемого раствора прибавьте 2–3 капли раствора карбоната натрия Na_2CO_3 . Если осадок не выпадает, то в растворе могут присутствовать только катионы первой группы. В отдельной пробе открывают катионы первой группы.

Испытание на катионы второй группы. Если при действии карбоната натрия Na_2CO_3 на испытуемый раствор выпадает осадок, то берут новую пробу этого раствора (10–12 капель) и прибавляют 2–3 капли 2 н. раствора хлороводородной кислоты. В случае появления осадка добавляют хлороводородной кислоты до полного осаждения. Осадок отделяют центрифугированием, промывают водой и обнаруживают в нем катионы второй группы.

Испытание на катионы третьей группы. К 2–3 каплям анализируемого раствора прибавляют столько же 2 н. раствора серной кислоты и нагревают. Выпадение осадка указывает на присутствие катионов третьей группы, которые открываются характерными для них реакциями.

Испытание на катионы четвертой группы. Если при действии хлороводородной и серной кислот осадков не образуется, то к 2–3 каплям анализируемого раствора добавляют избыток гидроксида натрия (5–6 капель). Растворение первоначально выпавшего осадка свидетельствует о присутствии катионов четвертой группы.

Испытание на катионы пятой группы. Если при действии избытка раствора гидроксида натрия осадок не растворяется, это указывает на наличие катионов пятой группы.

Испытание на катионы шестой группы. Если при действии на испытуемый раствор избытком раствора аммиака осадок растворяется, то это признак

присутствия катионов шестой группы. После этого приступают к обнаружению катионов по отдельным группам.

Обнаружение анионов

Установление присутствия тех или иных катионов в исследуемом растворе значительно облегчает обнаружение анионов. Пользуясь таблицей растворимости, можно заранее предсказать наличие в исследуемом растворе отдельных анионов. Например, если соль хорошо растворяется в воде и в нейтральном водном растворе обнаружен катион Ba^{2+} , то этот раствор не может содержать анионы первой группы (SO_4^{2-} , CO_3^{2-} , SO_3^{2-} и др.).

Определив предварительно присутствие отдельных групп анионов, обнаруживают их соответствующими групповыми и характерными для них реакциями. В зависимости от присутствия тех или иных анионов и катионов схемы анализа могут быть самыми различными. Например, водный раствор исследуемого вещества имеет нейтральную реакцию. При действии на отдельную пробу его раствором хлороводородной кислоты образуется осадок, который растворяется в горячей воде. Это позволяет сделать вывод, что в растворе присутствует катион Pb^{2+} . Проверяют катион Pb^{2+} частной реакцией с иодидом калия KI. Далее обнаруживают анионы. Ими могут быть только анионы третьей группы, так как только они образуют с катионом Pb^{2+} растворимые в воде соли.

Испытание на анионы первой группы. К 2–3 каплям нейтрального или слабощелочного раствора добавляют 2 капли раствора хлорида бария. Если осадок выпадает, то присутствуют анионы первой группы.

Испытание на анионы второй группы. 2 капли раствора подкисляют 2 каплями 2 н. раствора азотной кислоты и добавляют каплю раствора-нитрата серебра. Выпадение осадка указывает на присутствие анионов второй группы.

Испытание на анионы третьей группы. Если при испытании на анионы первой и второй групп осадки не выпали, то, возможно, присутствуют анионы третьей группы.

Вопросы и задания:

1. В чем состоит подготовка вещества к анализу?
2. Какие предположения можно сделать о составе исследуемого образца, если он окрашен?
3. Перечислите катионы, летучие соли которых: а) дают окрашенные кристаллы; б) окрашивают бесцветное пламя горелки.
4. Какие изменения происходят с пробой при нагревании в пламени на фарфоровой пластинке и пробирке?
5. Какие анионы присутствуют в смеси сухих солей, если при действии на смесь минеральными кислотами выделяется газ?
6. Приведите характеристику газов, выделяющихся из пробы при действии минеральных кислот.
7. Как определяют растворимость образца сухой соли, какой при этом делают вывод?

8. Перечислите этапы и составьте схему анализа катионов, входящих в состав сухой соли.

9. Перечислите этапы и составьте схему анализа анионов, входящих в состав сухой соли.

2.5.2 Лабораторная работа «Хроматографический метод определения катионов и анионов»

Хроматографический метод анализа позволяет исследовать как качественный, так и количественный состав вещества и их смесей. Он получил свое название от греческих слов: «хромос» – цвет и «графо» – пишу. Основоположником его является русский ученый М. С. Цвет. В основе хроматографического метода лежит явление неодинаковой сорбируемости различных ионов или молекул растворенного вещества и разделение их по зонам при пропускании через слой сорбента (Al_2O_3 , иониты, силикагель).

В современной классификации видов хроматографии использованы особенности атомно-молекулярного взаимодействия разделяемых компонентов и материала сорбента. Различают следующие *виды хроматографии*:

1. Адсорбционная.
2. Ионообменная
3. Осадочная.
4. Распределительная.
5. Окислительно-восстановительная.

Для определения катионов и анионов мы используем метод осадочной бумажной хроматографии.

Бумажная хроматография представляет собой разновидность хроматографии, в которой носителем неподвижной фазы являются полоски фильтровальной бумаги, не содержащие минеральных примесей и соответствующим образом обработанные.

Для этой цели используют несколько сортов хроматографической бумаги № 1, 2, 3, 4. С увеличением номера плотность бумаги возрастает. От плотности бумаги зависит скорость движения растворителя в ней, поэтому бумагу № 1, 2 называют «быстрой», а № 3 и 4 – «медленной». Для получения круговой хроматографии используют бумажные фильтры или часть их. Иногда используются полосы бумаги. Подвижный растворитель перемещается от центра круга к периферии.

В качестве носителя используется Al_2O_3 , специально приготовленный для хроматографии. Это не просто Al_2O_3 , а NaAlO_2 – алюминат натрия, и является Na^+ – катионитом. Такая бумага способна обменивать ионы Na^+ на другие ионы.

Качественное определение ионов основано на их разделении по зонам на сорбенте в соответствии с сорбционным рядом, который составлен с учетом подвижности ионов. Приводится сорбционный ряд нескольких ионов на Al_2O_3 :
катионов:

$H^+ > As^{3+} > Sb^{3+} > Sn^{2+} = Bi^{3+} / Hg_2^{2+} > Cr^{3+} = Fe^{3+} = Hg^{2+} > Al^{3+} > Pb^{2+} > Cu^{2+} > Ag^+ > Mg^{2+} > Zn^{2+} > Co^{2+} = Ni^{2+} = Cd^{2+} = Fe^{2+} = Ba^{2+} > Mn^{2+} > Sr^{2+} = Ca^{2+} > K^+ > NH_4^+$;

анионов:

$OH^- > PO_4^{3-} > AsO_4^{3-} > CO_3^{2-} > SO_3^{2-} > S_2O_3^{2-} > SO_4^{2-} > NO_2^- > J^- > Br^- > Cl^- > NO_3^- > CH_3COO^- > S^{2-}$.

Бумажную хроматографию проводят следующим образом. Каплю исследуемого раствора (ИР) наносят прикосновением капилляра к реактивной бумаге (РБ) и после впитывания раствора наносят каплю воды для промывания. Ионы, согласно сорбционного ряда, образуют зоны. Так получается первичная хроматограмма. Первичная хроматограмма немного подсушивается на воздухе. Некоторые цветные ионы обнаруживаются сразу же в первичной хроматограмме по присущей им окраске, например, в присутствии Fe^{3+} окраска зоны красно-бурая (табл. 4). Чаще всего для обнаружения цветных и бесцветных ионов первичную хроматограмму проявляют тем или другим специфическим реактивом, который только с соответствующим ионом дает соединение определенного цвета. Реактив – проявитель вносят постепенно в количестве нескольких капель в центр хроматограммы при помощи капилляра. В отдельных случаях, когда в ИР ожидают присутствие ионов с одинаковой подвижностью хроматограмму делят на зоны и проявитель наносят на определенные участки хроматограммы, иногда не капилляром, а кисточкой. По окраске зон судят о присутствии соответствующих ионов в растворе.

Таблица 4

Хроматография ионов

Порядок и условия получения хроматограммы	Открываемый ион	Окраска зоны
катионы		
1. РБ + ИР	Fe^{3+}	Первичная хроматограмма в центре пятна. Красно-бурая окраска
2. РБ + ИР держим в парах аммиака 1 мин	Cu^{2+}	Голубая зона за бурой зоной
3. РБ + ИР + 1 кап. насыщ. NH_4CNS + 1 кап. амил. спирта	Co^{2+}	Синяя окраска на периферии
4. РБ + ИР + 1 кап. диметилглиоксима	Ni^{2+}	Ало-красное пятно на периферии
анионы		
1. $FeCl_3$ (3,5 %) свежприготовленный РБ + ИР + 3 капли 0,5 н HCl . Влажная бумага проявляющая 0,5 % крахмалом	J^-	Темно-синяя окраска проявляется не сразу
2. $Zn(NO_3)_2$ (4%) РБ + ИР + 1 кап. H_2O . Влажная хроматограмма проявляется 5%-ным р-ром нитропрусида натрия, затем держать в парах аммиака	S^{2-}	Желтое пятно в центре
	SO_3^{3-}	Оранжево-красное кольцо на периферии (окраш. усиливается при подсушивании)
3. Ag_2CrO_4 (1% $AgNO_3$ + 3% K_2CrO_4) РБ + ИР + 1 кап. H_2O	Cl^-	Белое пятно на красно-буром фоне

Примечание:

1. Подвижность ионов $\text{Fe}^{3+} > \text{Cu}^{2+} > \text{Co}^{2+} = \text{Ni}^{2+}$

2. Подготовка РБ: 5 г Al (гранул или стружки) + 30 мл 6 н NaOH. Раствор разбавить до 100 мл H_2O , отфильтровать от осадка. Опустить фильтры (синяя лента) в раствор и высушить. На следующий день каждый фильтр по очереди опустить в воду и снова подсушить. Операцию промывания повторяют 2–3 раза.

3. Реактивная бумага готовится путем пропитывания фильтровальной бумаги $6 \cdot 6$ см (обычные фильтры синяя лента) раствором $\text{Cd}(\text{NO}_3)_2$ 20%-ным и подсушивается.

Вопросы и задания:

1. Опишите сущность хроматографического анализа.

2. Какова классификация хроматографических методов:

а) по агрегатному состоянию фаз;

б) по механизму разделения;

в) по методике проведения эксперимента?

3. Каков вклад отечественных ученых в развитие хроматографических методов анализа?

4. Охарактеризуйте распределительную хроматографию, ее разновидности: хроматография на бумаге и в тонком слое сорбента.

5. Какой носитель используется в хроматографии на бумаге? Какие требования к носителю предъявляются?

6. Каким образом проводят подготовку бумаги для хроматографирования?

7. Как проводят выбор подвижной фазы в методе хроматографии на бумаге?

8. Перечислите варианты метода хроматографии на бумаге по способу проведения эксперимента.

9. Какие способы проявления хроматограммы существуют?

10. Раскройте суть понятия R_f . Какие факторы влияют на величину R_f ?

11. Раскройте сущность метода осадочной хроматографии на бумаге по Ф. Н. Кулаеву.

12. Какие явления лежат в основе хроматографического разделения веществ методом осадочной хроматографии на бумаге?

13. Перечислите последовательность операций хроматографического разделения веществ методом осадочной хроматографии на бумаге.

14. Охарактеризуйте факторы, влияющие на процесс хроматографического разделения: температура; pH среды; присутствие посторонних ионов.

Часть III

КОЛИЧЕСТВЕННЫЙ АНАЛИЗ

Количественный анализ – определение содержания (массы, концентрации и т. п.) или количественных соотношений компонентов в анализируемом образце.

Количественный анализ позволяет установить элементный и молекулярный состав исследуемого объекта или содержание отдельных его компонентов. Определяемыми компонентами могут быть атомы, молекулы, изотопы, функциональные группы, фазы и т. п.

В зависимости от объекта исследования различают *неорганический* и *органический* анализ. В свою очередь их разделяют на *элементный анализ*, задача которого – установить, в каком количестве содержатся элементы (ионы) в анализируемом объекте, на *молекулярный* и *функциональный анализы*, дающие ответ о количественном содержании радикалов, соединений, а также функциональных групп атомов в анализируемом объекте.

Обычно количественный анализ основан на использовании зависимости доступных измерению физических и химических свойств изучаемого объекта или продукта его преобразования от состава.

3.1 КЛАССИФИКАЦИЯ МЕТОДОВ КОЛИЧЕСТВЕННОГО АНАЛИЗА

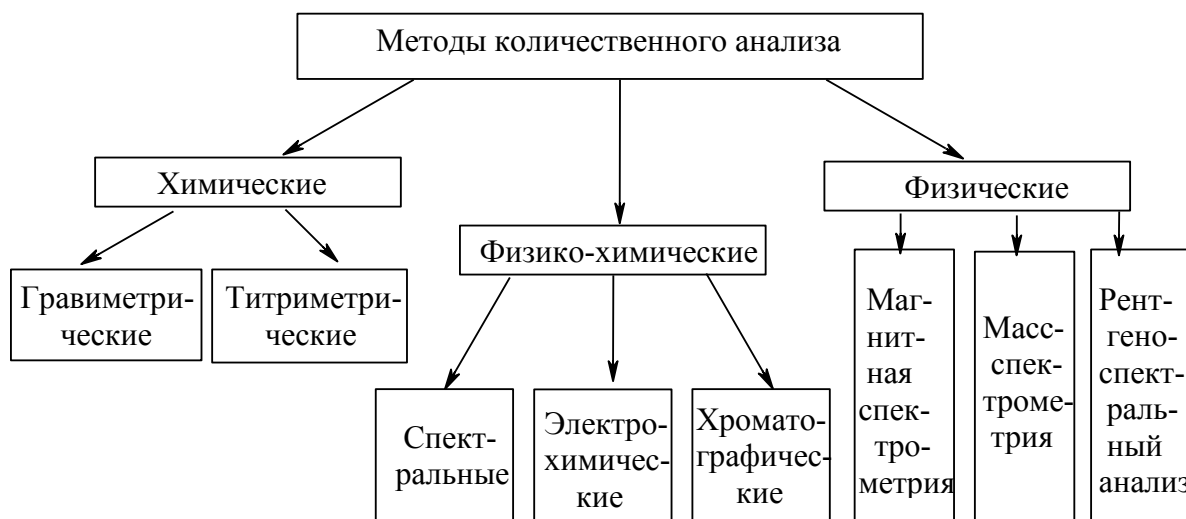
Классическими методами количественного анализа являются *гравиметрический (весовой) анализ* и *титриметрический (объемный) анализ*.

Наряду с классическими химическими методами широко распространены физические и физико-химические (инструментальные) методы количественного анализа, основанные на измерении оптических, электрических, адсорбционных, каталитических и других характеристик анализируемых веществ, зависящих от их количества (концентрации) (схема 1). Обычно эти методы делят на следующие группы:

- ✓ электрохимические (кондуктометрия, полярография, потенциометрия и др.);
- ✓ спектральные или оптические (эмиссионный и абсорбционный спектральный анализ, фотометрия, колориметрия, нефелометрия, люминесцентный анализ и др.);
- ✓ рентгеновские (абсорбционный и эмиссионный рентгеноспектральный анализ, рентгенофазовый анализ и др.);
- ✓ хроматографический (жидкостная, газовая, газо-жидкостная хроматография и др.);
- ✓ радиометрические (активационный анализ и др.);
- ✓ масс-спектрометрические.

Перечисленные методы, уступая химическим в точности, существенно превосходят их по чувствительности, избирательности, скорости выполнения. Точность химических методов количественного анализа находится обычно в пределах 0,005–0,1%; ошибки определения инструментальными методами составляют 5–10%, а иногда и значительно больше. Чувствительность некоторых методов

Схема 1



При использовании физических и физико-химических методов требуются, как правило, микроколичества веществ. Анализ может быть в ряде случаев выполнен без разрушения пробы; иногда возможна также непрерывная и автоматическая регистрация результатов. Эти методы используются для анализа веществ высокой чистоты, оценки выходов продукции, изучения свойств и строения веществ и т.д.

3.2 ГРАВИМЕТРИЧЕСКИЙ АНАЛИЗ

Количественное определение вещества, основанное на точном измерении массы компонента пробы, выделенного либо в элементарном виде, либо в виде соединения определенного и постоянного состава, называется *гравиметрическим (весовым)* методом анализа. В основе метода лежат законы сохранения массы и постоянства состава вещества.

3.2.1 Методы гравиметрического анализа

Различают три группы методов проведения гравиметрического анализа – методы выделения, отгонки и методы осаждения.

Методы выделения. Эти методы основаны на выделении определяемого вещества в твердую фазу в элементарном виде. Например, при определении сульфата меди в образце, содержащем индифферентные примеси, навеску образца растворяют и осаждают образовавшиеся ионы меди в виде металла (Cu^{2+}

+ $\text{H}_2 \rightarrow \text{Cu}^0 + 2\text{H}^+$), который отфильтровывают, промывают, высушивают и взвешивают на аналитических весах. Измерив массу выделенной меди, рассчитывают массу сульфата меди и его массовую долю в образце.

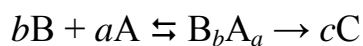
Методы отгонки. Эти методы основаны на измерении точной массы выделившихся в процессе анализа газообразных продуктов. Методы отгонки применяются в нескольких вариантах:

а) определяемое вещество отгоняют из точной навески исследуемого образца и по уменьшению ее массы судят о содержании летучего компонента, например, таким способом определяют количество гигроскопической влаги в веществе и кристаллизационной воды в солях, высушивая навеску образца при определенной температуре до постоянной массы;

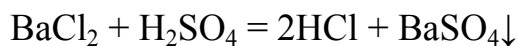
б) определяемое вещество переводят химическим путем в летучее состояние и отгоняют, например, при анализе силикатов, содержащейся в них диоксид кремния (SiO_2) действием плавиковой кислоты (HF) переводят в летучий продукт – тетрафторид кремния (SiF_4), который отгоняют из образца и по убыли массы навески рассчитывают содержание кремния;

в) определяемое вещество переводят в летучее состояние, отгоняют и поглощают каким-либо поглотителем, по увеличению массы которого рассчитывают содержание компонента, например, при определении карбоната кальция в известняке выделяют CO_2 (действием на CaCO_3 кислоты или прокаливанием), пропускают его через газопоглотительную трубку с натронной известью или аскаритом, по увеличению массы трубки определяют массу поглощенного углекислого газа и рассчитывают массу и массовую долю карбоната кальция в анализируемом образце.

Методы осаждения. Эти методы основаны на довольно простой общей схеме определения, когда навеску анализируемого образца ($m_{\text{нав}}$), содержащего определяемое вещество (В), переводят в раствор и добавляют избыток *реагента-осадителя* (А). Образовавшийся осадок (*форма осаждения* $\text{В}_b\text{А}_a$) отфильтровывают, промывают, высушивают (прокашивают) до постоянной массы (*весовая форма* С) и взвешивают на аналитических весах.

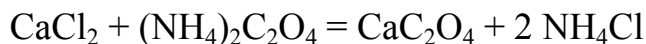


Например, содержание сульфатов в породе может быть определено после соответствующей пробоподготовки методом гравиметрии, где использовано свойство сульфатов образовывать малорастворимое соединение с ионами Ba^{2+} : если к раствору какой-либо соли бария прибавить серной кислоты или растворимой в воде соли ее, образуется белый порошкообразный осадок сернокислого бария:

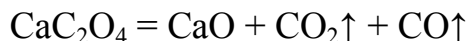


Поскольку осажденное вещество может не соответствовать тому, что получается после прокаливания, различают *осаждаемую* и *гравиметрическую* форму осадка.

Например:



где CaC_2O_4 будет являться осаждаемой формой, так как при прокаливании он изменяет свой состав:



Форма осаждения должна удовлетворять ряду *требований*:

- должна быть достаточно малорастворимой, то есть определяемое вещество должно осаждаться практически полностью;
- должна быть по возможности крупнокристаллической и содержать минимальное количество примесей;
- должна сравнительно легко переходить в весовую форму.

Потеря вещества за счет неполноты осаждения не должна превышать предела чувствительности аналитических весов (10^{-4} г). В гравиметрическом анализе в качестве формы осаждения используют соединения с малой величиной константы растворимости (для бинарных соединений $K_s < 10^{-8}$, для соединений состава 2 : 1 $K_s < 10^{-12}$). Поэтому выбор реагента-осадителя играет важную роль в весовом анализе, например, при определении кальция его следует осаждать в виде оксалата ($K_s = 2,3 \cdot 10^{-9}$), а не сульфата ($K_s = 2,5 \cdot 10^{-5}$).

Реагенты-осадители в гравиметрии могут иметь неорганическую и органическую природу. Некоторые из них приведены в таблице 5.

Применение органических осадителей, образующих с катионами металлов устойчивые внутрикомплексные соединения, обладает рядом преимуществ по сравнению с использованием типичных неорганических реагентов:

- внутрикомплексные соединения металлов, как правило, обладают очень незначительной растворимостью в воде, что обеспечивает высокую полноту осаждения определяемого иона металла;
- возможно селективное (специфическое) осаждение катиона какого-либо металла из раствора в присутствии катионов других металлов;
- осадки с органическими реагентами имеют молекулярную кристаллическую решетку, что уменьшает их загрязнение примесями за счет поверхностной адсорбции.

Некоторые реагенты-осадители, применяемые в гравиметрии

Определяемые ионы	Реагент-осадитель*	Форма осаждения
Ba ²⁺ , Sr ²⁺ , Pb ²⁺	H ₂ SO ₄ , (NH ₄) ₂ SO ₄	MSO ₄ ⁻
Ag ⁺ , Hg ₂ ²⁺	HCl	AgCl ⁻ , Hg ₂ Cl ₂ ⁻
Ba ²⁺ , Sr ²⁺ , Ca ²⁺	(NH ₄) ₂ C ₂ O ₄	MC ₂ O ₄ ⁻
Mg ²⁺	(NH ₄) ₂ HPO ₄ (pH 9)	MgNH ₄ PO ₄ ⁻
Na ⁺	Zn(UO ₂) ₃ (CH ₃ COO) ₈	NaZn(UO ₂) ₃ (CH ₃ COO) ₉ ⁻
K ⁺	HClO ₄	KClO ₄ ⁻
Fe ³⁺ , Al ³⁺ , Cr ³⁺	NH ₄ OH + NH ₄ Cl (pH 9)	M(OH) ₃ ⁻
Cl ⁻ , Br ⁻ , I ⁻ , SCN ⁻	AgNO ₃ (pH 1, HNO ₃)	AgX ⁻
Ni ²⁺ , Pd ²⁺	Диметилглиоксим - C ₄ H ₆ (NOH) ₂	[M{C ₄ H ₆ NO(NOH)} ₂] ⁻
Co ³⁺ , Co ²⁺	α-Нитрозо-β-нафтол –	[M(C ₁₀ H ₆ NOO) ₃] ⁻
Cu ²⁺ , Fe ³⁺	C ₁₀ H ₆ NO(OH)	[M(C ₆ H ₅ NNOO) _n], n=2,3
Cu ²⁺ , Fe ³⁺	Купферон – C ₆ H ₅ NNO(OH) ₄	[M(C ₉ H ₆ NO) _n], pH 3-10
Zn ²⁺ , Al ³⁺ , Cd ²⁺	8-Оксихинолин – C ₉ H ₆ NOH	pH 5-10
Mg ²⁺		pH 8-10

* В качестве неорганических реагентов-осадителей применяют минеральные кислоты и соли аммония, так как их молекулы, адсорбированные на поверхности осадка, могут быть легко удалены при последующем нагревании или прокаливании.

Одноименный ион, добавленный с избытком реагента-осадителя, понижает растворимость осадка (*S*) и увеличивает полноту осаждения. Например, используемый в качестве формы осаждения при определении хлоридов осадок AgCl в воде обладает некоторой растворимостью:

$$S(\text{AgCl}) = \sqrt{K_s(\text{AgCl})} = \sqrt{1,8 \cdot 10^{-10}} = 1,3 \cdot 10^{-5} \text{ моль/л}$$

Добавление избытка нитрата серебра приводит к сдвигу гетерогенного равновесия в системе $\text{AgCl} \leftrightarrow \text{Ag}^+ + \text{Cl}^-$ влево и уменьшает растворимость осадка. Если $[\text{Ag}^+] = 0,1$ моль/л, то:

$$S(\text{AgCl}) = \frac{K_s(\text{AgCl})}{[\text{Ag}^+]} = \frac{1,8 \cdot 10^{-10}}{0,1} = 1,8 \cdot 10^{-9} \text{ моль/л}$$

то есть растворимость уменьшается на 4 порядка. Однако, к максимальному количеству осадителя стремиться не следует, так как более чем его *полторократный* избыток может вызвать увеличение растворимости осадка вследствие «солевого эффекта» (влияние ионной силы раствора), комплексообразования, амфотерности и т. д.

Форма осаждения должна представлять собой по возможности крупнокристаллический осадок, что обеспечивает высокую скорость фильтрования и низкое содержание в ней примесей. Крупные кристаллы не забивают поры фильтра, имеют малую поверхность (то есть мало адсорбируют посторонние частицы из раствора), легко промываются.

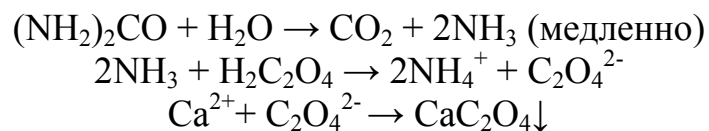
Как известно, условием образования осадка является превышение произведения концентрации ионов, входящих в состав осадка, над константой растворимости данного малорастворимого соединения ($PKИ > K_s$). В результате образуется пересыщенный раствор и избыточное количество вещества выделяется в твердую фазу. По теории образования *кристаллических осадков* процесс протекает в две стадии – образование первичных (зародышевых) кристаллов и их рост. Для получения крупнокристаллического осадка необходимо, чтобы скорость образования первичных центров кристаллизации была мала и возникающие зародышевые кристаллы быстро росли. Это достигается при условии малого *относительного пересыщения* ОП (*степени пересыщения Р*) раствора, значение величины которого рассчитывается по уравнению:

$$ОП = \frac{C - S}{S}$$

где: C – концентрация осаждаемого вещества в анализируемом растворе, моль/л; S – растворимость образующегося малорастворимого соединения, моль/л.

На величину относительного пересыщения определяющее влияние оказывают условия осаждения, поэтому для получения крупнокристаллического осадка следует подобрать такие условия, при которых C было бы наименьшим, а S относительно большим. Для этого обычно проводят осаждение из разбавленных (C мало) и горячих (S относительно велико) растворов, медленно (по каплям) при интенсивном перемешивании добавляя осадитель – во избежание местных (локальных) пересыщений, а также выстаивают осадок в соприкосновении с маточным раствором в течение некоторого времени (*созревание или «старение»* осадка), что приводит к росту и реструктуризации относительно крупных кристаллов за счет растворения более мелких. Причиной укрупнения кристаллов при созревании является стремление системы к уменьшению свободной энергии, то есть к уменьшению поверхности кристаллов.

Для избежания локальных пересыщений в практике гравиметрического анализа, наряду с перемешиванием, применяют *метод возникающих реагентов* (осаждение из гомогенного раствора). В этом случае реагент-осадитель не добавляется извне, а медленно и равномерно образуется по всему объему реакционной массы в результате какой-либо химической реакции. Например, при осаждении кальция в виде оксалата к подкисленному раствору соли кальция добавляют щавелевую кислоту, мочевины и полученную реакционную смесь нагревают. В результате гидролиза мочевины в растворе образуется аммиак, при взаимодействии которого со щавелевой кислотой возникают оксалат-ионы, осаждающие кальций:



Поскольку лимитирующей стадией является реакция гидролиза мочевины и аммиак выделяется медленно и равномерно во всем объеме раствора, то достигается равномерное незначительное пересыщение, что способствует постепенному образованию крупных кристаллов оксалата кальция.

В то же время растворимость (S) многих осадков столь незначительна, что не удастся получить достаточно малую разность $C - S$, то есть величина ОП велика, в растворе появляется много центров кристаллизации, осадок образуется быстро и получается *аморфным*. Так, при определении железа (III) или алюминия получают объемистые аморфные, сильно гидратированные осадки гидроксидов железа (III) или алюминия, величины K_s которых равны $6 \cdot 10^{-38}$ и $1 \cdot 10^{-32}$ соответственно. В этом случае осаждение производят при энергичном перемешивании и нагревании, из концентрированных растворов, концентрированным раствором осадителя, с добавлением электролита (обычно соли аммония), что вызывает коагуляцию первоначально образующегося коллоидного раствора и, следовательно, уплотнение осадка. Аморфные осадки немедленно фильтруют, так как длительное выдерживание с маточным раствором приводит к необратимому изменению свойств аморфных осадков, вследствие чего они плохо фильтруются.

Образование осадков сопровождается *соосаждением*, то есть увлечением в осадок примесей, растворимых в условиях осаждения.

Основными видами соосаждения являются:

а) *адсорбция* ионов на поверхности осадка – особенно значительна для аморфных осадков, имеющих большую поверхность;

б) *окклюзия* – захват примесей вместе с маточным раствором внутрь кристалла во время его роста и формирования за счет дефектов в кристаллической решетке;

в) *изоморфные включения (инклюзия)* – совместная кристаллизация соединений, имеющих одготипные формулы и кристаллизующихся в одинаковых геометрических формах.

Чтобы свести к минимуму явление соосаждения, осаждение необходимо проводить в условиях, описанных ранее для кристаллических и аморфных осадков. При этом большую роль играет процесс созревания кристаллического осадка, в результате которого происходит совершенствование кристаллической структуры осадка и уменьшение его удельной поверхности, вследствие чего десорбируются и переходят в раствор примеси адсорбированные на поверхности осадка, а также высвобождаются окклюдированные капельки маточного раствора. В случае очень загрязненных осадков их *переосаждают*. Все осадки тщательно промывают для удаления адсорбированных примесей.

Вопросы и задания:

1. На чем основан гравиметрический метод анализа?
2. Какие виды гравиметрии вам знакомы? Где они находят применений?
3. Какие операции проводят для определения концентрации при проведении гравиметрического анализа?
4. Чем отличается осаждаемая форма от гравиметрической?

5. Какие требования предъявляются к реагенту-осадителю?
6. Какие требования должна удовлетворять осаждаемая форма?
7. Каким образом ведет расчет количества осадителя?
8. Какие виды соосаждения вам известны?

3.2.2 Лабораторная работа «Аналитические весы. Взвешивание, доведение бюкса и тигля до постоянной массы»

Приступая к количественному анализу определения веществ, необходимо ознакомиться с аналитическими весами (рис. 20) при помощи которых производят взвешивание с точностью до 0,0001. Аналитические весы – точный физический прибор, требующий осторожного обращения. Весы лабораторные электронные ЛВ 210-А предназначены для измерения массы предметов, материалов, сыпучих и жидких веществ с точностью до 0,0001 г.

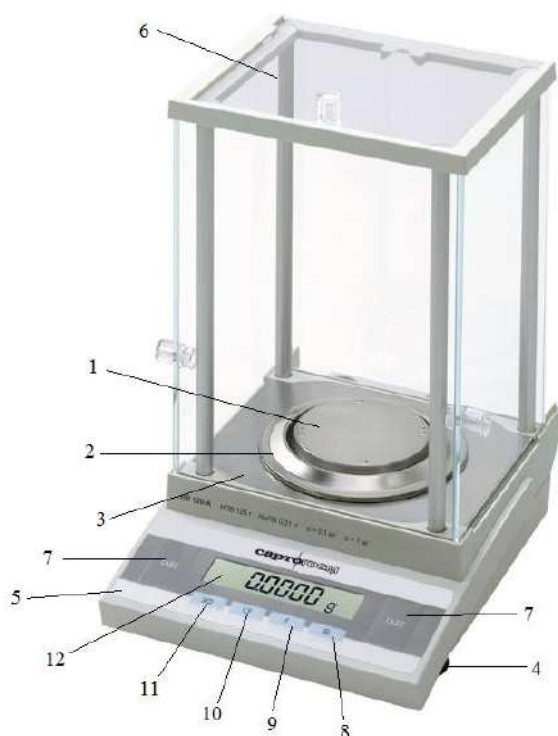


Рис. 20. Весы ЛВ-210А: 1 – чашка; 2 – защитное кольцо; 3 – пластина;
4 – регулировочная ножка; 5 – панель управления; 6 – ветрозащитная витрина;
7 – клавиши ТАРА; 8 – клавиша печати; 9 – клавиша Ф; 10 – клавиша СФ;
11 – клавиша вкл./выкл.; 12 – индикатор

Общий вид весов приведен на рисунке 20. Корпус весового устройства состоит из основания с кожухом. Чашка весов (1) устанавливается на держатель, непосредственно связанный с весовым устройством, и защитное кольцо (2), установленное на пластину (3), соединенную с контактом заземления. Для защиты от воздушных потоков предназначена ветрозащитная витрина (6). Показания весов отображаются на индикаторе (дисплее) панели управления (5), с помощью которой осуществляется управление процессом измерения, а рабочая

информация выводится на индикатор (дисплей) (12). Для правильной работы весов предназначен индикатор уровня и регулировочные ножки (4).

Взвешивание отдельных объектов (без тары)

1. Убедитесь, что дверцы весов закрыты.
2. Включите весы нажатием клавиш «**»**».
3. Дождитесь появления на дисплее нулевых показаний с символом единицы измерения, например, 0.0000 g.
4. Если на дисплее не установлены нулевые показания, обнулите их кратковременным нажатием одной и двух клавиш «ТАРА».
5. Откройте дверцы витрины, поместите на чашку весов взвешиваемый объект и закройте дверцы.
6. Дождитесь установления показаний массы взвешиваемого объекта на дисплее, о чем свидетельствует появление символа единицы измерения массы «g», например, + 11.8362 g.
7. Откройте дверцу весов и осторожно (!) снимите с чашки объект.

8. Выключите весы, нажав клавишу «**»**».

Взвешивание веществ с использованием тары

1. Убедитесь, что дверцы весов закрыты.
2. Включите весы нажатием клавиши «**Вкл**».
3. Дождитесь появления на дисплее нулевых показаний с символом единицы измерения **0.0000 g**.
4. Если на дисплее не установлены нулевые показания, обнулите их кратковременным нажатием одной из двух клавиш «ТАРА».
5. Откройте дверцы витрины, поместите на чашку весов тару (стаканчик, тигель или бюкс) и закройте дверцы.
6. Дождитесь установления показаний массы тары на дисплее, о чем свидетельствует появление символа единицы измерения массы «g», например, +**11.8362 g**.
7. Нажмите одну из двух клавиш «ТАРА», при этом на дисплее устанавливаются нулевые показания **0.0000 g**.
8. Откройте дверцу, **осторожно** снимите тару, поместите в тару взвешиваемое вещество, поставьте на чашку весов и закройте дверцы. Дождитесь появления значения массы и символа единицы измерения «g». Это и будет масса взвешиваемого вещества, например, +**0.5017 g**.
9. Откройте дверцу весов и **осторожно (!)** снимите с чашки объект.
10. Выключите весы, нажав клавишу «**Выкл**».

При работе с аналитическими весами запрещается:

- Сдвигать, переносить весы с установленного места;
- Складывать на витрину весов какие-либо предметы;
- Выключать блок питания весов из сети;
- Наживать клавиши, не предусмотренные правилами работы с весами;
- Взвешивать объекты массой более 200 г.

Во избежание засорения чашки весов и внутренней их поверхности рекомендуется перед заполнением тары обязательно снимать ее с чашки весов.

Ход работы

Для следующей лабораторной работы нам будут необходимы значения масс стеклянных стаканчиков и тиглей, поэтому нам необходимо их взвесить. Причем тигель еще необходимо прокалить до постоянной массы, т. е. прокаливают пустой тигель до тех пор, пока масса его не перестанет изменяться. Прокаливание следует проводить в тех же условиях, в каких будет затем прокаливаться тигель с осадком. Лучше это производить в муфельной печи (рис. 19.2), в которую можно поместить одновременно несколько тиглей.

Чистый пустой тигель помещают в нагретую до требуемой температуры печь и через определенное время тигель переносят тигельными щипцами в эксикатор (рис. 21), где он должен охладиться до комнатной температуры. После этого снова такое же время прокаливают тигель и по охлаждении в эксикаторе взвешивают. Если разница в массе после первого и второго прокаливания не превышает 0,0001 г, то можно считать, что постоянство массы тигля достигнуто. Если разница получилась больше этого значения, то необходимо повторить прокаливание с последующим взвешиванием до постоянной массы тигля.

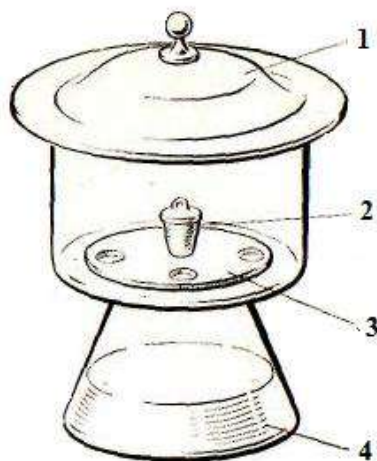


Рис. 21. Эксикатор: 1 – крышка; 2 – тигель; 3 – фарфоровая вкладка; 4 – поглотитель влаги

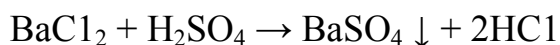
Значения масс стаканчиков и тиглей запишите себе в тетради.

Вопросы и задания:

1. Какие правила необходимо соблюдать при проведении процедуры взвешивания?
2. Какие виды весов применяются в аналитической химии?
3. Запишите план-конспект лабораторной работы в лабораторный журнал. Сформулируйте выводы по лабораторной работе.

3.2.3 Лабораторная работа «Определение содержания бария в кристаллогидрате хлорида бария»

Наиболее подходящим соединением для перевода бария и хлорида бария $\text{BaCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ является сульфат бария BaSO_4 . Это соединение малорастворимо в воде (0,0025 г/л), нерастворимо в разбавленных кислотах, не меняет своего состава при прокаливании на воздухе. Благодаря этим свойствам легко можно выделить барий в виде сульфата бария BaSO_4 , собрать его, освободиться от примесей и взвесить в чистом виде. Следовательно, как осаждаемая (BaSO_4), так и весовая формы (BaSO_4) отвечают всем требованиям, которые к ним предъявляются. Реакция осаждения протекает по уравнению:



Учитывая, что осадитель должен быть по возможности веществом летучим, ионы Ba^{2+} осаждают серной кислотой, а не ее солями. Следует иметь в виду, что осадок сульфата бария BaSO_4 по своей природе – вещество мелкокристаллическое. Поэтому приходится предпринимать ряд мер к превращению его в крупнокристаллическую форму: перед осаждением добавляется небольшое количество соляной кислоты. Повышение концентрации ионов H^+ приводит к возрастанию растворимости осадка BaSO_4 . Подобное действие ионов H^+ на кристаллические осадки выгодно, так как уменьшается пересыщение раствора вследствие повышенной растворимости зародышевых центров кристаллизации, т. е. тормозится первая стадия процесса кристаллизации, выпадает осадок в виде более крупных кристаллов.

Осаждение ведется из сравнительно разбавленных горячих растворов.

Прибавлять осадитель необходимо медленно, вначале по каплям, все время перемешивая раствор стеклянной палочкой.

Ход работы

Получение осаждаемой формы

Расчет навески образца. Расчет навески при гравиметрическом анализе проводится на основании уравнения реакции, лежащей в основе определения, с учетом структуры образующейся осаждаемой формы. Наиболее удобны в работе кристаллические осадки с массой около 0,5 г и аморфные осадки с массой 0,1 – 0,3 г. Расчет навесок производят по формулам:

А) при осаждении кристаллических осадков:

$$m_x = \frac{b \cdot M_x \cdot 0,5}{c \cdot M_{\text{гф}}}$$

Б) при осаждении аморфных осадков:

$$m_x = \frac{b \cdot M_x \cdot 0,1}{c \cdot M_{\text{гф}}}$$

где m_x – навеска образца анализируемого вещества, г; b и c – стехиометрические коэффициенты в уравнениях реакций; M_x – молярная масса определяемого вещества; $M_{гф}$ – молярная масса гравиметрической формы.

Расчет количества осадителя. Количество осадителя производят исходя из уравнения реакции осаждения определяемого компонента. Для достижения полноты осаждения вводят избыток осадителя по сравнению с его рассчитанным стехиометрическим количеством. Однако большой избыток нецелесообразен, так как это может привести к неполному осаждению, загрязнению осадка в результате повышения солевого фона, образованию комплексных соединений, увеличению адсорбции. На практике применяют 1,5-кратный избыток.

Взятие навески. Вначале следует взять, грубую навеску хлорида бария около 0,5 г (навеску удобнее брать в стеклянном стаканчике, который предварительно был взвешен) и взвесить на технических весах. Снова взвесить на аналитических весах стаканчик с солью. Вычесть из массы стаканчика с солью массу пустого стаканчика. При этом мы получим величину навески хлорида бария. Количественно перенесите навеску в химический стакан на 200 – 300 мл. Для этого пересыпьте соль в стакан, а оставшиеся крупинки на стенках стаканчика смойте дистиллированной водой из промывалки. Эту операцию повторите несколько раз.

Добавьте в стакан столько дистиллированной воды, чтобы общий объем раствора в нем не превышал 80–100 мл. К полученному раствору хлорида бария прибавьте 3–5 мл 2 н. раствора соляной кислоты. В другом химическом стакане приготовьте раствор серной кислоты (осадителя). Для этого возьмите вычисленное количество имеющегося в лаборатории раствора серной кислоты и прибавьте его 30 мл дистиллированной воды.

Оба стакана с растворами нагрейте почти до кипения (**кипения не допускать!**) и начинайте очень медленно по каплям приливать горячий раствор серной кислоты к горячему раствору хлорида бария, все время помешивая смесь стеклянной палочкой (палочку вынимать из стакана нельзя, так как можно потерять часть осадка). После того, как $\frac{2}{3}$ объема осадителя израсходовано на осаждение, скорость прибавления серной кислоты можно понемногу увеличивать. Когда весь раствор осадителя будет прилит, стакан с осадком закрывают бумагой, не вынимая из него стеклянной палочки, и оставляют его в таком виде до следующего занятия.

Не взмучивая жидкость в стакане, проверьте полноту осаждения ионов Ba^{2+} . Для этого к отстоявшейся прозрачной жидкости по стенке стакана прилейте несколько капель серной кислоты и наблюдайте, не появится ли помутнение.

Фильтрование и промывание осадка. Для отделения осадка от раствора используют обеззоленные фильтры с синей лентой. Эти фильтры после сжигания оставляют всего 0,00003–0,00007 г золы, что выходит за пределы чувствительности аналитических весов. Если же масса золы больше 0,0001 г (указано на обложке пакета), то из полученной массы осадка необходимо вычесть массу золы фильтра. Воронку берут с углом 60° , тогда сложенный вчетверо и развернутый в воронке фильтр будет плотно прилегать к ее стенке. Воронка должна быть чистой и сухой. Обеззоленный фильтр складывают вчетверо, вставляют в воронку, расправляют. Фильтр не должен выходить за края воронки. Плотнo прижатый к

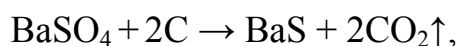
стенке воронки фильтр смачивают водой. Затем помещают воронку с фильтром в кольцо штатива и, подставив под воронку чистый стакан, декантируют по стеклянной палочке жидкость на фильтр, стараясь не взмучивать раствор (рис. 13.3). Все операции проводят тщательно.

Когда жидкость над осадком будет отделена, приступают к промыванию осадка. Для этого осадок в стакане промывают декантацией 2–3 раза небольшими порциями (15–20 мл) промывной жидкости. Для осадка сульфата бария BaSO_4 промывной жидкостью служит дистиллированная вода, подкисленная серной кислотой (2–4 мл 2 н. серной кислоты на 100 мл воды). Затем новыми небольшими порциями промывной жидкости очень осторожно количественно переносят осадок на фильтр, используя стеклянную палочку с резиновым наконечником. Когда весь осадок перенесен на фильтр, его вновь промывают на фильтре 1%-ным раствором нитрата аммония до отрицательной реакции на ионы Cl^- промывных водах.

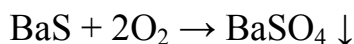
После того, как осадок промыли, снимаем аккуратно фильтр с осадком с воронки, загибаем края (получаем конвертик) заворачиваем его в бумагу, подписываем и оставляем до следующего занятия для высушивания.

Получение весовой формы сульфата бария

Высушенный осадок, полученный на прошлом занятии, вместе с фильтром помещают в прокаленный до постоянной массы тигель и помещают с помощью тигельных щипцов в муфельную печь, где происходит прокаливание осадка при температуре 600–800°C в течение 40–45 минут. После окончания прокаливания тигель при помощи тигельных щипцов ставят в эксикатор, переносят в весовую комнату и по охлаждению тигля с осадком приступают к взвешиванию. Прокаливание осадка и его взвешивание неоднократно повторяют, пока расхождение между последним и предыдущим взвешиванием не будет превышать 0,0001 г. При прокаливании сульфат-бария может частично восстановиться углем обугленного фильтра:



но это не мешает анализу, так как при дальнейшем прокаливании на воздухе сульфид бария легко окисляется:



Осадок, который получился после высушивания и прокаливания, называется *весовой формой*.

Расчет результатов анализа

Вычисление результатов анализа. Предположим, что при проведении анализа получены следующие цифровые данные:

Масса прокаленного тигля без осадка – 14,2212 г.

Масса тигля с прокаленным осадком:

1-е взвешивание – 14,6886 г;

2-е взвешивание – 14,6879 г;

3-е взвешивание – 14,6877 г.

Масса осадка – 0,4665 г

Определяем количество бария:

в 233,4 г BaSO₄ содержится 137,3 г Ba;

в 0,4665 г BaSO₄ содержится x г Ba.

$$x = \frac{0,4665 \cdot 137,3}{233,4} = 0,2745 \text{ г}$$

Найденное количество бария содержится в 0,4888 г взятой навески хлорида бария. Находим содержание бария:

в 0,4888 г BaCl₂ · 2H₂O содержится 0,2745 г Ba;

в 100 г BaCl₂ · 2H₂O содержится y г Ba.

$$y = \frac{0,2745 \cdot 100}{0,4888} = 56,14 \text{ г, или } 56,14 \%$$

Фактор перерасчета F представляет собой отношение атомной (или молярной) массы определяемого вещества к молярной массе вещества, находящегося в осадке. Числовые значения факторов для различных гравиметрических определений приведены в справочниках по аналитической химии или получаются расчетным путем. Например:

Определяемый элемент	Весовая форма	Фактор перерасчета F
Ag	AgCl	$A_{\text{Ag}} / M_{\text{AgCl}} = 0,7526$
Fe	Fe ₂ O ₃	$A_{\text{Fe}} / M_{\text{Fe}_2\text{O}_3} = 0,6994$

Общая формула для расчета процентного содержания имеет вид:

$$X = \frac{a \cdot F \cdot 100}{b}$$

где a – масса весовой формы, г; b – навеска анализируемого вещества, г; F – фактор перерасчета.

Проверка точности определения. Чтобы судить о точности проведенного анализа, необходимо сопоставить найденное содержание бария с теоретическим, исходя из формулы BaCl₂ · 2H₂O:

в 244,3 г BaCl₂ · 2H₂O содержится 137,3 г Ba;

в 100 г BaCl₂ · 2H₂O содержится x г Ba.

$$x = \frac{100 \cdot 137,3}{244,3} = 56,20 \text{ г, } 56,2 \%$$

Находим абсолютную ошибку:

$$D_{\text{абс}} = 56,14 - 56,20 = -0,06 \text{ (\%)}$$

Относительная ошибка анализа составляет:

$$D_{\text{отн}} = \frac{100 \cdot (-0,06)}{56,20} = -0,10 \text{ \%}$$

Перерасчет на абсолютно сухое вещество. Перерасчет заключается в том, что содержание отдельных компонентов исследуемого материала выражают в процентном отношении не ко всей пробе, а к сухому веществу этой пробы.

Если содержание составной части во влажном образце – а, влажность образца в процентах – b, то новый результат т во сколько раз больше первого, во сколько 100 больше разности (100 – b).

Это выражается формулой:

$$C = \frac{a \cdot 100}{100 - b}$$

Пересчет на сухое вещество позволяет сравнить различные образцы одного и того же материала, если они содержат различное количество влаги.

Вопросы и задания:

1. В чем заключается сущность гравиметрических определений по методу осаждения? Приведите примеры.
2. В чем заключается сущность гравиметрических определений по методу отгонки? Приведите примеры.
3. В чем заключается сущность гравиметрических определений по методу выделения? Приведите примеры.
4. Что такое форма осаждения и требования, предъявляемые к ней?
5. Назовите условия образования крупнокристаллических осадков.
6. В чем преимущества кристаллических осадков перед аморфными при проведении гравиметрического анализа?
7. Что такое весовая форма и требования, предъявляемые к ней?
8. Что такое фактор пересчета и как он применяется в гравиметрическом анализе?
9. Каковы основные виды соосаждения и способы уменьшения его влияния на результаты анализа?
10. Почему осаждение кальция с помощью мочевины $(\text{NH}_2)_2\text{CO}$ методом возникающего реагента приводит к образованию более чистого крупнокристаллического осадка оксалата кальция, чем при осаждении оксалатом аммония?
11. Какую цель преследует прокаливание до постоянной массы пустого тигля и тигля с осадком?
12. Присутствие каких ионов мешает определению бария и железа и почему?

13. Как проводят определение содержания кристаллизационной воды в кристаллогидратах?
14. Каким методом проводят определение влажности анализируемого образца?
15. Произведите вычисления результатов анализа и запишите их в лабораторный журнал.
16. Сформулируйте выводы по лабораторной работе.

3.3 ТИТРИМЕТРИЧЕСКИЙ АНАЛИЗ

В *титриметрии* концентрацию определяют, измеряя объем *стандартного* или *титрованного реагента* (титранта), израсходованного в химической реакции с определяемым веществом в растворе (или газовой фазе). Измерение проводят с помощью процедуры *титрования*. Это простой, относительно быстрый, универсальный и точный метод.

При титровании титрант добавляют порциями или непрерывно с небольшой постоянной скоростью и измеряют его объем до тех пор, пока не будет достигнута точка эквивалентности, отвечающая объему титранта, при котором в реакцию вступает все определяемое вещество. Точку эквивалентности находят, непрерывно следя за изменением тех или иных свойств титруемого раствора (цвета, оптической плотности, электрохимических свойств и т. д.) при помощи специальных приборов или визуально.

При анализе титрованный раствор реагента помещают в измерительный сосуд, называемый бюреткой (рис. 11), и понемногу приливают его к исследуемому раствору, до тех пор, пока тем или иным способом не будет установлено, что затраченное количество реагента эквивалентно количеству определяемого вещества. Эта операция называется титрованием.

Отсчитав по бюретке израсходованный на титрование объем раствора реагента и зная его титр, перемножают эти величины и получают израсходованное на реакцию количество реагента (в граммах). Отсюда по уравнению реакции уже нетрудно вычислить количество определяемого вещества в исследуемом растворе, а если известен объем последнего, то и титр раствора.

Все расчеты в титриметрическом анализе ведут согласно закону эквивалентов: *все вещества реагируют и образуются в эквивалентных соотношениях*. Откуда можно вывести формулу, которая и используется в титриметрии:

$$C_1 V_1 = C_2 V_2$$

где C_1 и V_1 соответственно концентрация и объем титрованного раствора, а C_2 и V_2 – концентрация и объем исследуемого раствора.

Концентрация в титриметрии выражается молярностью либо нормальностью:

$$C_M = \frac{m(r) \cdot 1000}{M \cdot V(\text{мл})} \qquad C_N = \frac{m(r) \cdot 1000}{M_3 \cdot V(\text{мл})}$$

где C_M – молярность раствора, C_N – нормальность раствора, m – масса растворенного вещества, M – молярная масса растворенного вещества, $M_{\text{Э}}$ – молярная масса эквивалента растворенного вещества, V – объем раствора.

Приготовление растворов точной концентрации (рабочих растворов) производят в мерной химической посуде, навеску берут на аналитических весах (0,0001 г) или из *фиксанала*. Ампула фиксанала (стандарт-титра) содержит точное количество вещества, необходимое для приготовления 1 л раствора необходимой концентрации (часто 0,1 н. концентрации).

Сопоставление титриметрического анализа с гравиметрическим показывает, что вместо длительных и кропотливых операций: осаждения (с последующим созревaniem осадка), фильтрования, промывания, прокаливания пустого тигля и тигля с осадком и т. д. при титриметрическом анализе проводят всего одну операцию – титрование, которое при некотором навыке аналитика занимает несколько минут.

Точность титриметрических определений обычно немного меньше точности гравиметрических, так как взвешивание на аналитических весах несколько точнее измерения объемов бюреткой. Однако при правильной работе разница настолько невелика, что с нею не считаются. Поэтому там, где возможно, стараются вести определение более быстрыми титриметрическими методами.

3.3.1 Методы титриметрического анализа

Методы титриметрического анализа можно классифицировать по характеру химической реакции, лежащей в основе определения веществ, и по способу титрования.

По своему характеру реакции, используемые в титриметрическом анализе, относятся к различным типам:

- реакциям соединения ионов;
- реакциям окисления-восстановления;
- реакциям комплексообразования и др.

В соответствии с этим титриметрические определения можно подразделять на следующие основные методы:

- метод кислотно-основного титрования (нейтрализации),
- методы осаждения и комплексообразования,
- метод окисления-восстановления.

Метод кислотно-основного титрования (нейтрализации). Сюда относятся определения, основанные на взаимодействии кислот и оснований, т. е. на реакции нейтрализации:



Методом кислотно-основного титрования (нейтрализации) определяют количество кислот (*алкалиметрия*) или оснований (*ацидиметрия*) в данном растворе, количество солей слабых кислот и слабых оснований, а также веществ, которые реагируют с этими солями. Применение неводных растворите-

лей (спирты, ацетон и т. п.) позволило расширить круг веществ, которые можно определять данным методом.

Методы осаждения и комплексообразования. Сюда относятся титриметрические определения, основанные на осаждении того или иного иона в виде малорастворимого соединения или связывания его в малодиссоциированный комплекс.

Методы окисления-восстановления (редоксиметрия). Эти методы основаны на реакциях окисления и восстановления. Их называют обычно по применяемому титрованному раствору реагента, например:

✓ перманганатометрия, в которой используются реакции окисления перманганатом калия KMnO_4 ;

✓ иодометрия, в которой используются реакции окисления иодом или восстановления йодидионами;

✓ бихроматометрия, в которой используются реакции окисления бихроматом калия $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$;

✓ броматометрия, в которой используются реакции окисления броматом калия KBrO_3 .

К методам окисления-восстановления относятся также цериметрия (окисление Ce^{4+} -ионами), ванадатометрия (окисление VO_3^- -ионами), титанометрия (восстановление Ti^{3+} -ионами).

По способу титрования различают следующие методы.

Метод прямого титрования. В этом случае определяемый ион титруют раствором реагента (или наоборот).

Метод замещения. Этот метод применяют тогда, когда по тем или иным причинам трудно определить точку эквивалентности, например при работе с неустойчивыми веществами и т. п.

Метод обратного титрования (титрование по остатку). Этот метод применяют, когда нет подходящего индикатора или когда основная реакция протекает не очень быстро. Например, для определения CaCO_3 навеску вещества обрабатывают избытком титрованного раствора соляной кислоты:

Каким бы из методов ни проводилось определение, всегда предполагается:

- 1) точное измерение объемов одного или обоих реагирующих растворов;
- 2) наличие титрованного раствора, при помощи которого проводят титрование;
- 3) вычисление результатов анализа.

В соответствии с этим, прежде чем переходить к рассмотрению отдельных методов титриметрического анализа, остановимся на измерении объемов, расчете концентраций и приготовлении титрованных растворов, а также на вычислениях при титриметрических определениях.

Вопросы и задания:

1. В чем сущность метода титриметрии? В чем отличие титриметрического от гравиметрического метода?
2. Сформулируйте требования к реакциям в объемном анализе.

3. В чем выражается концентрация в титриметрии? Запишите формулы выражения молярности и нормальности раствора.

4. Сформулируйте основной закон титриметрического анализа.

3.3.2 Лабораторная работа «Приготовление титрованных растворов кислот и щелочей. Установка титра раствора соляной кислоты по тетраборату натрия»

Ход работы

Приготовление 0,1 н. раствора хлороводородной кислоты HCl из концентрированной кислоты. Для приготовления 0,1 н. раствора хлороводородной кислоты берут обычно концентрированную кислоту. Поскольку концентрированная кислота ($\rho = 1,19 \text{ г/см}^3$) «дымит», то лучше для приготовления раствора брать кислоту меньшей концентрации, примерно 20%-ную (1 : 2). Определяют ее плотность ареометром, затем узнают процентную концентрацию по таблице и рассчитывают, сколько этой кислоты следует взять, чтобы получить 500 мл 0,1 н. раствора хлороводородной кислоты HCl. Рассчитав массу кислоты переводят ее в объем.

Затем отмеряют рассчитанный объем кислоты (мл), переносят в мерную колбу на 500 мл и доводят объем раствора до метки и, закрыв колбу пробкой, перемешивают. Получив примерно 0,1 н. раствор хлороводородной кислоты, устанавливают титр и нормальную концентрацию его по раствору тетрабората натрия или карбоната натрия.

Приготовление 0,1 н. раствора тетрабората натрия (буры). Для определения титра раствора хлороводородной кислоты берут кристаллогидрат тетрабората натрия. Эта соль удовлетворяет почти всем требованиям, предъявляемым к исходным веществам, но относительно мало растворяется в холодной воде (2 : 100). Для установки титра хлороводородной (серной) кислоты используют перекристаллизованный продукт.

Рассчитывают массу тетрабората натрия, необходимого для приготовления 250 мл 0,1 н. раствора.

$$M_{\text{Э}}(\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7 \cdot 10\text{H}_2\text{O}) = \frac{M}{2} = \frac{381}{2} = 190,5 \text{ г/моль}$$

$$m(\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7 \cdot 10\text{H}_2\text{O}) = M_{\text{Э}} \cdot C_{\text{Н}} \cdot V_{(\text{Л})}$$

Рассчитанную навеску берут в стаканчике на технических весах, затем точно взвешивают на аналитических весах, количественно переносят через сухую широкогорлую воронку в чистую мерную колбу на 250 мл. Воронку и стаканчик ополаскивают дистиллированной водой. По разности между массой стаканчика с навеской и массой пустого стаканчика определяют точную массу навески, записывают ее в лабораторном журнале по образцу:

1) масса стаканчика с $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7 \cdot 10\text{H}_2\text{O} = \dots$

2) масса стаканчика без $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7 \cdot 10\text{H}_2\text{O} = \dots$

3) масса навески $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7 \cdot 10\text{H}_2\text{O} = \dots$

Для растворения тетрабората натрия наливают в колбу примерно $1/2$ объема дистиллированной воды, нагревают на водяной бане, перемешивая содержание колбы вращательным движением до полного растворения соли. После растворения колбу с тетраборатом натрия охлаждают до комнатной температуры и доводят до метки дистиллированной водой сначала небольшими порциями, а затем по каплям, применяя капиллярную пипетку. Закрыв колбу пробкой, тщательно перемешивают.

При расчете *титра* и *нормальной концентрации* раствора тетрабората натрия используют формулы:

$$T_{(\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7 \cdot 10\text{H}_2\text{O})} = \frac{m}{V} \text{ (г/мл)}$$

$$C_{\text{H}} (\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7 \cdot 10\text{H}_2\text{O}) = \frac{T \cdot 1000}{M_3} \text{ (г-экв/л)}$$

Нормальную концентрацию хлороводородной кислоты можно определить методом пипетирования и методом отдельных навесок.

Определение титра раствора хлороводородной кислоты по тетраборату методом пипетирования. Берут чистую пипетку определенного объема, ополаскивают ее раствором тетрабората натрия (из мерной колбы). Наполняют пипетку раствором до метки и переносят для титрования в колбу на 250 мл, добавляют 2–3 капли индикатора метилового оранжевого. Бюретку перед титрованием промывают 2 раза небольшим количеством хлороводородной кислоты и затем наполняют ее, доводя мениск до нулевой черты. Проверив, нет ли в капиллярной трубке («носике») пузырьков воздуха, начинают титровать до появления оранжевого окрашивания (рис. 8; рис. 11).

Титрование повторяют 3 – 4 раза и из полученных результатов берут наиболее совпадающие, вычисляя среднюю величину:

1-е титрование – мл HCl , 3-е титрование – мл HCl ,

2-е титрование – мл HCl , 4-е титрование – мл HCl .

После титрования проводят вычисление нормальной концентрации раствора хлороводородной кислоты исходя из закона эквивалентов:

$$C_{\text{H}} (\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7 \cdot 10\text{H}_2\text{O}) \cdot V_{(\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7 \cdot 10\text{H}_2\text{O})} = C_{\text{H}} (\text{HCl}) \cdot V_{(\text{HCl})}$$

$$C_{\text{H}} (\text{HCl}) = \frac{C_{\text{H}} (\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7 \cdot 10\text{H}_2\text{O}) \cdot V_{(\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7 \cdot 10\text{H}_2\text{O})}}{V_{(\text{HCl})}} \text{ (г-экв/л)}$$

Вопросы и задания:

1. Каким образом можно рассчитать молярную концентрацию раствора?
2. Рассчитайте эквивалент серной кислоты.
3. Сформулируйте закон эквивалентов для растворов.
4. Какие требования предъявляются к исходным веществам?

5. Как проводят установку титра методом пипетирования и расчет по этому методу?
6. Каким образом выполняется титрование методом отдельных навесок?
7. Предложите способы определения титра раствора, титра раствора по определяемому веществу. Из 0,40 г NaOH приготовили 1000 мл раствора. Найти молярную концентрацию эквивалентов вещества в растворе и его титр.
8. На титрование 10,0 мл раствора серной кислоты идет 4,9 мл 0,1120 н. раствора гидроксида калия. Найти молярную концентрацию эквивалентов серной кислоты в растворе.
9. В каком интервале pH (>7, <7, =7) лежит точка эквивалентности в случае титрования: $\text{H}_2\text{SO}_4 + \text{KOH}$? Какие индикаторы можно использовать для данного титрования?

3.3.3. Лабораторная работа «Определение содержания кислот и щелочей в растворе. Метод прямого титрования»

В простейшем варианте титрования анализируемое вещество взаимодействует непосредственно с титрантом. Количество анализируемого вещества рассчитывают исходя из молярной концентрации титранта, его объема, требуемого для достижения точки эквивалентности, и стехиометрии реакции между определяемым веществом и титрантом. Такой вид титрования называется *прямым*.

В *обратном титровании* анализируемое вещество взаимодействует не с титрантом, а с другим реагентом, присутствующим в избытке. Избыток затем определяют титрованием. Если известно исходное количество реагента и определен его избыток, то разность между ними – это количество реагента, пошедшее на реакцию с определяемым веществом.

Ход анализа

Получите контрольную задачу у преподавателя. В мерной колбе определенного объема находится некоторое количество раствора (~1 н. раствор гидроксида натрия), добавьте воды до метки, перемешайте. Возьмите пипеткой аликвотную часть раствора щелочи из мерной колбы и перенесите в колбу для титрования. Добавьте 2–3 капли раствора индикатора метилового оранжевого и, наполнив бюретку раствором хлороводородной кислоты, нормальной концентрация которой 0,1 н., и произведите титрование 3–4 раза. Из сходных результатов вычислите среднее значение, а затем рассчитайте количество гидроксида натрия, содержащееся в мерной колбе:

$$T_{\text{HCl/NaOH}} = \frac{C_{\text{HCl}} \cdot M_{\text{Э(NaOH)}}}{1000} \text{ (г/мл)}$$

$$m_{\text{NaOH}} = \frac{T_{\text{HCl/NaOH}} \cdot V_{\text{HCl}}}{V_{\text{NaOH}}} \text{ (г)}$$

Вычисление можно вести и другим способом – через нормальную концентрацию:

$$C_{\text{H (NaOH)}} \cdot V_{\text{(NaOH)}} = C_{\text{H (HCl)}} \cdot V_{\text{(HCl)}}$$

$$C_{\text{H (NaOH)}} = \frac{C_{\text{H (HCl)}} \cdot V_{\text{(HCl)}}}{V_{\text{(NaOH)}}}$$

Установив нормальную концентрацию, вычисляют количество (m) NaOH в задаче по формуле:

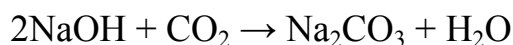
$$m_{\text{(NaOH)}} = \frac{M_{\text{Э(NaOH)}} \cdot C_{\text{H(NaOH)}} \cdot V_{\text{(колбы)}}}{1000} \text{ (г)}$$

Вопросы и задания:

1. Опишите сущность прямого титрования.
2. В чем отличие методов замещения и обратного титрования?
3. Покажите связь между различными способами титрования.
4. Опишите сущность метода нейтрализации.
5. Каким образом строятся кривые титрования?
6. Какие индикаторы можно использовать при титриметрически методе анализа?
7. Для 0,0520 н. раствора Na_2CO_3 найти титр раствора по Na_2CO_3 и титр раствора по HCl.
8. На титрование 35 мл раствора H_2SO_4 идет 10,8 мл 0,1468 н. раствора KOH. Найти молярную концентрацию эквивалентов H_2SO_4 в растворе.
9. В каком интервале pH (> 7, < 7, = 7) лежит точка эквивалентности в случае титрования: $\text{HNO}_3 + \text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$? Какие индикаторы можно использовать для данного титрования?
10. Запишите расчеты анализа в лабораторный журнал. Сформулируйте выводы по лабораторной работе.

3.3.4 Лабораторная работа «Определение содержания гидроксида натрия и карбоната натрия при совместном присутствии»

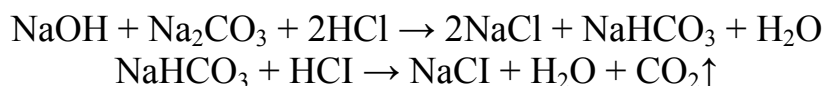
Гидроксиды натрия и калия из воздуха поглощают оксид углерода (IV) и превращаются в карбонаты:



Поэтому как твердое вещество, так и растворы этих реагентов часто имеют примесь карбонатов. В лабораторной практике нередко приходится опреде-

лять карбонат натрия в присутствии гидроксида натрия. Для этого можно применять два способа: первый – фиксированием (на кривой титрования Na_2CO_3) двух точек эквивалентности (способ Уордера); второй – титрованием раствора NaOH , осадив сначала карбонат-ион CO_3^{2-} при помощи иона бария Ba^{2+} (способ Винклера).

По первому способу титрование смеси карбоната натрия и гидроксида натрия хлороводородной кислотой выражается следующими уравнениями:



Первая фаза заканчивается при pH 8,3 в области перехода окраски индикатора фенолфталеина, а вторая при pH 3,85 в интервале изменения окраски метилового оранжевого. Следовательно, в первой точке эквивалентности оттитровывают с фенолфталеином весь NaOH и половину Na_2CO_3 , а во второй оставшуюся половину карбоната натрия дотитровывают с метиловым оранжевым.

Ход анализа

Навеску анализируемой смеси (примерно 1 г) помещают в мерную колбу на 250 мл, растворяют и добавляют дистиллированной водой до метки и перемешивают.

Затем берут пипеткой аликвотную часть данного раствора и переносят в коническую колбу на 250 мл, добавляют 2–3 капли 0,1%-ного раствора фенолфталеина и титруют раствором хлороводородной кислоты от красной до почти бесцветной окраски.

Затраченное количество хлороводородной кислоты отмеряют по бюретке и записывают. Затем прибавляют в эту же колбу с раствором 2–3 капли метилового оранжевого, получают желтую окраску анализируемого раствора и титруют последний из той же бюретки хлороводородной кислотой до появления оранжевого окрашивания. Снова делают отсчет по бюретке. Титрование повторяют 3–4 раза и, как всегда, из трех наиболее близких результатов титрования берут среднюю величину.

Следовательно, на титрование гидроксида натрия NaOH и половины карбоната натрия Na_2CO_3 израсходовали тот объем (мл) хлороводородной кислоты, который пошел на титрование с фенолфталеином, а на весь гидроксид натрия и карбонат натрия, тот объем, который пошел на титрование с метиловым оранжевым.

В дальнейшем расчет можно вести двумя способами:

1. Расчет через титр по определяемому веществу

$$\begin{aligned}T_{\text{HCl/NaOH}} &= \frac{C_{\text{H (HCl)}} \cdot M_{\text{Э(NaOH)}}}{1000} \quad (\text{г/мл}) \\ m_{\text{(NaOH)}} &= \frac{T_{\text{HCl/NaOH}} \cdot V_{\text{(HCl)}} \cdot V_{\text{(м.к.)}}}{V_{\text{NaOH}}} \quad (\text{г})\end{aligned}$$

где $V_{(\text{HCl})}$ – объем хлороводородной кислоты, который пошел на титрование отдельно гидроксида натрия;

$$T_{\text{HCl/Na}_2\text{CO}_3} = \frac{C_{\text{H}(\text{HCl})} \cdot M_{\text{Э}(\text{Na}_2\text{CO}_3)}{1000} \quad (\text{г/мл})$$

$$m_{(\text{Na}_2\text{CO}_3)} = \frac{T_{\text{HCl/Na}_2\text{CO}_3} \cdot V_{1(\text{HCl})} \cdot V_{(\text{м.к.})}}{V_{\text{NaOH}}} \quad (\text{г})$$

где $V_{1(\text{HCl})}$ – объем хлороводородной кислоты, который пошел на титрование отдельно карбоната натрия.

Затем найденное количество гидроксида натрия и карбоната натрия выражаем в процентах от взятой навески.

2. Расчет через нормальную концентрацию:

$$C_{\text{H}(\text{NaOH})} = \frac{C_{\text{H}(\text{HCl})} \cdot V_{(\text{HCl})}}{V_{(\text{NaOH})}}$$

$$m_{(\text{NaOH})} = \frac{M_{\text{Э}(\text{NaOH})} \cdot C_{\text{H}(\text{NaOH})} \cdot V_{(\text{колбы})}}{1000} \quad (\text{г})$$

$$C_{\text{H}(\text{Na}_2\text{CO}_3)} = \frac{C_{\text{H}(\text{HCl})} \cdot V_{(\text{HCl})}}{V_{(\text{Na}_2\text{CO}_3)}}$$

$$m_{(\text{Na}_2\text{CO}_3)} = \frac{M_{\text{Э}(\text{Na}_2\text{CO}_3)} \cdot C_{\text{H}(\text{Na}_2\text{CO}_3)} \cdot V_{(\text{колбы})}}{1000} \quad (\text{г})$$

Найденное количество гидроксида натрия и карбоната натрия выражаем в процентах от взятой навески.

Вопросы и задания:

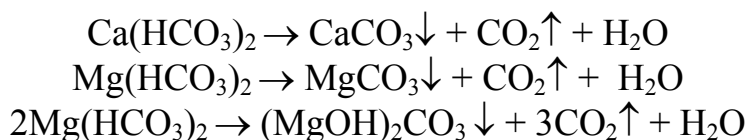
1. Опишите сущность метода нейтрализации.
2. Каким образом производят качественный подбор индикатора?
3. Какие индикаторы используются в методе нейтрализации? Сформулируйте основные положения теории индикаторов.
4. Запишите основное уравнение индикатора.
5. Каким образом выглядит кривая титрования сильной кислоты сильным основанием и обратно? Какой принцип лежит в основе построения кривых титрования?
6. Как строится кривая титрования слабой кислоты сильным основанием и наоборот?
7. Запишите расчеты анализа в лабораторный журнал. Сформулируйте выводы по лабораторной работе.

3.3.5 Лабораторная работа «Определение жесткости воды методом кислотно-основного титрования и методом комплексонометрического титрования»

Определение жесткости воды имеет большое практическое значение и очень широко применяется в технике и промышленности.

Жесткость воды возникает в результате растворения в ней солей кальция и магния. В зависимости от состава солей различают *временную (бикарбонатную) и постоянную жесткость*. Жесткость воды выражается числом миллимолей растворимых солей кальция и магния в 1 литре воды (ммоль/л).

Бикарбонатная (временная) жесткость обусловлена присутствием в воде бикарбонатов кальция и магния: $\text{Ca}(\text{HCO}_3)_2$ и $\text{Mg}(\text{HCO}_3)_2$. Она почти полностью устраняется при кипячении воды, так как растворимые бикарбонаты при этом разлагаются с образованием нерастворимых карбонатов кальция и магния и гидрокарбонатов магния:

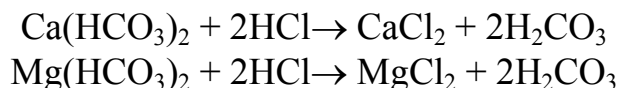


Постоянная жесткость воды обусловлена присутствием в ней преимущественно сульфатов и хлоридов кальция и магния и при кипячении не устраняется.

Сумма величин временной и постоянной жесткости составляет общую жесткость воды: $\text{Ж}_{\text{общ.}}(\text{H}_2\text{O}) = \text{Ж}_{\text{вр.}} + \text{Ж}_{\text{пост.}}$

Существуют различные способы определения жесткости воды: определение временной жесткости с помощью *метода нейтрализации*; *комплексонометрический метод* определения общей жесткости.

Бикарбонатная жесткость воды определяется титрованием воды раствором соляной кислоты в присутствии метилового оранжевого, так как рН в точке эквивалентности находится в области перехода окраски этого индикатора.



До начала титрования рН раствора бикарбонатов кальция и магния больше 7 за счет гидролиза солей с участием аниона слабой кислоты. В точке эквивалентности раствор имеет слабокислую реакцию, обусловленную диссоциацией слабой угольной кислоты:



Прежде жесткость было принято выражать в особых условных единицах, называемых *«градусами жесткости»*. В настоящее время вместо этого введено

выражение жесткости числом миллиграмм-эквивалентов растворимых солей кальция и магния в 1 л воды.

Ход анализа

Определение карбонатной жесткости методом кислотно-основным титрованием. Содержание иона HCO_3^- определяется объемным методом. Отмерить пипеткой 100 мл исследуемой воды, добавить 1–2 капли метилового оранжевого и титровать рабочим раствором соляной кислоты. Титрование повторить 3 раза. Расчет проводится по формуле:

$$\text{HCO}_3^- = \frac{N_{\text{HCl}} \times V_{\text{HCl}}}{V_{\text{H}_2\text{O}}} \text{ мг-экв/л}$$

Примеры определения:

1) На титрование 100 мл исследуемой воды расходовалось: 5,81; 5,67; 5,80 мл раствора HCl с нормальной концентрацией 0,087 моль-экв/л:

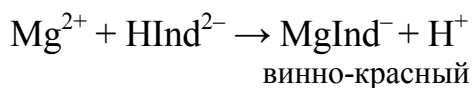
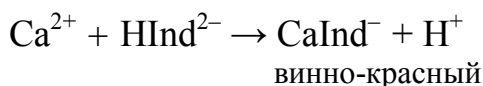
$$V_{\text{cp}} = \frac{5,81 + 5,71 + 5,80}{3} = 5,79 \text{ мл}$$
$$\text{HCO}_3^- = \frac{0,087 \times 5,79 \times 1000}{100} = 5,03 \text{ мг-экв/л}$$

2) Допустим, что на титрование 200 мл исследуемой воды расходовалось в среднем 10,13 мл 0,1023 н. раствора HCl . На 1 л воды это составляет $10,13 \cdot 5$; т. е. 50,65 мл. В 1 л раствора HCl содержится 0,1023 г-экв. HCl , а в 1 мл – 0,1023 мг-экв. Следовательно, всего на титрование $\text{Ca}(\text{HCO}_3)_2$ и $\text{Mg}(\text{HCO}_3)_2$, содержащихся в 1 л воды, затрачено $0,1023 \cdot 50,65$ мг-экв HCl . Таково же, очевидно, и общее количество миллиграмм-эквивалентов этих солей в 1 л воды.

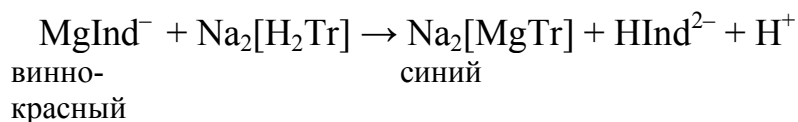
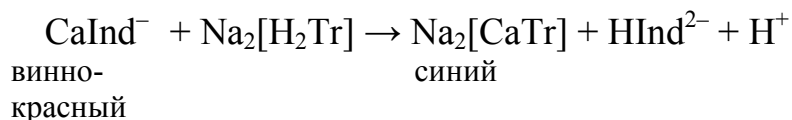
Таким образом, искомая карбонатная жесткость воды равна:

$$\text{HCO}_3^- = 0,1023 \cdot 50,65 = 5,181 \text{ мг-экв/л,}$$

Определение общей жесткости комплексонометрическим титрованием. Общая жесткость воды (содержание ионов Ca^{2+} и Mg^{2+}) определяется комплексонометрическим методом. К 100 мл исследуемой воды прибавить 5 мл аммонийной буферной смеси и индикатор хромоген. Титрование проводить рабочим раствором комплексона III-двуназатриевой солью этилендиаминтетрауксунной кислоты (ЭДТА; трилон Б) до перехода окраски от винно-красной до синей:



Учитывая, что константы нестойкости комплексов Ca^{2+} и Mg^{2+} с трилоном Б гораздо меньше, чем соответствующие комплексы с индикаторами, последние разрушаются.



Появление синей окраски раствора укажет на окончание реакции. Расчет проводится по формуле:

$$\text{Общ. жесткость} = \frac{N_{\text{ТРБ}} \times V_{\text{ТРБ}} \times 1000}{100} \text{ мг-экв/л}$$

Определение содержания ионов кальция в воде методом комплексонометрического титрования. К 100 мл пробы добавляли 2 мл 1 н. раствора NaOH и индикатора мурексида. Титрование трилоном Б проводилось до изменения розовой окраски в синюю. Расчет аналогичен предыдущему.

Вопросы и задания:

1. Сущность метода комплексонометрического анализа. Выбор индикатора.
2. Определение временной и постоянной жесткости.
3. Способы определения жесткости природной воды.
4. Приготовление раствора трилона Б и его использование в анализе.
5. Дайте определение понятию жесткость воды. Как определить общую жесткость воды по ГОСТ?
6. Как проверить временную жесткость воды по ГОСТ?
7. Как определить жесткость воды с высокой точностью? Как узнать жесткость воды при помощи бытовых приборов? На титрование 55 мл жесткой воды пошло 3,4 мл 0,1234 н. раствора соляной кислоты. Найти временную жесткость воды.
8. На титрование 100 мл раствора CaCl_2 пошло 8,4 мл 0,0840 н раствора трилона Б. Найти массу ионов Ca^{2+} в 1600 мл раствора.

3.3.6 Лабораторная работа «Определение аммиака в солях аммония методом замещения и обратного титрования»

С помощью нейтрализации можно определить содержание аммиака в солях аммония. Поскольку, однако, титровать соль аммония щелочью нельзя из-за отсутствия скачка на кривой титрования, приходится применять косвенные

методы титрования, а именно, *метод обратного титрования* и *метод замещения*. Рассмотрим их отдельно.

Ход анализа

Метод обратного титрования. Это определение может быть осуществлено различными способами, из которых здесь рассмотрен лишь более простой, хотя и менее точный.

Ход определения. В отличие от выполнявшихся ранее определений, при которых был использован метод пипетирования, здесь применим метод отдельных навесок. Возьмите на аналитических весах навеску около 0,15 г NH_4Cl в колбу для титрования и растворите ее в 50–60 мл дистиллированной воды. Далее прибавьте к раствору из бюретки точно отмеренный, но заведомо избыточный объем титрованного раствора NaOH (например 40,00 мл) и нагревайте его до полного удаления аммиака, образующегося по уравнению:



Нагревание можно прекратить лишь тогда, когда фильтровальная бумага смоченная раствором $\text{Hg}(\text{NO}_3)_2$, перестанет чернеть при внесении ее в выделяющиеся пары.

Добившись этого, раствор охладите, после чего избыток щелочи оттитруйте рабочим раствором HCl в присутствии метилового оранжевого.

Вычисление. Предположим, что для определения взято 40,00 мл 0,09964 н. раствора NaOH и на титрование избытка его затрачено 14,60 мл 0,1023 н. раствора HCl . Прежде всего, вычислим какому объему (V) раствора эквивалентно затраченное на титрование количество HCl .

Для этого исходим из уравнения: $V \cdot 0,09964 = 14,60 \cdot 0,1023$, откуда

$$V = \frac{14,60 \cdot 0,1023}{0,09964} = 14,96 \text{ мл}$$

Отсюда следует, что из взятых 40,00 мл NaOH на реакцию с NH_4Cl затрачено $40,00 - 14,96 = 25,04$ мл. Так как 1 л 0,09964 н. раствора NaOH содержит 0,09964 грамм-экв., то в 25,04 мл такого раствора содержится:

$$m_{(\text{NaOH})} = \frac{C_{\text{H}(\text{NaOH})} \cdot V_{\text{мл}}}{1000} = \frac{0,09964 \cdot 25,04}{1000} = 0,002495 \text{ (г-экв)}$$

Поскольку вещества реагируют между собой в эквивалентных количествах, сколько же было и грамм-эквивалентов NH_4Cl во взятой навесе соли. А так как в данной реакции молекула NH_3 образуется при затрате одной молекулы NaOH , то грамм-эквивалент NH_3 равен $M : 1 = 17,03$ г.

Следовательно, количество NH_3 в навеске составляет:

$$m_{(\text{NH}_3)} = \frac{0,09964 \cdot 25,04 \cdot 17,03}{1000} = 0,004248 \text{ (г-экв)}$$

Остается вычислить, какой процент от навески составляет найденное количество аммиака.

Рассмотренный способ сравнительно мало точен, т. к. при нагревании в стеклянной посуде едкий натр реагирует со стеклом, на что затрачивается некоторое (не учитываемое) количество щелочи.

Более точные результаты дает метод отгонки выделяющегося при реакции со щелочью аммиака в отмеренный объем титрованного раствора HCl , реагирующего с аммиаком по уравнению: $\text{HCl} + \text{NH}_3 = \text{NH}_4\text{Cl}$.

Если оттитровать остаток неиспользованной кислоты щелочью в присутствии метилового оранжевого, то по разности, как и в рассмотренном выше способе, легко вычислить объем HCl , затраченный на реакцию с NH_3 . Отсюда можно найти количество последнего в навеске.

Этим методом пользуются при определении содержания азота в веществах животного и растительного происхождения и вообще в органических соединениях. При этом навеску вещества нагревают в концентрированной серной кислоте ($\rho = 1,84 \text{ г/см}^3$) в присутствии катализаторов (ртути), вследствие чего органическое вещество окисляется до CO_2 и H_2O и весь азот превращается в $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$. После прибавления к полученному раствору избытка концентрированного раствора щелочи образующийся аммиак отгоняют и определяют его обычными методами.

Метод замещения заключается в том, что какое-либо вещество (например NH_4Cl), не способное прямо титроваться соответствующим рабочим раствором (NaOH), замещают эквивалентным количеством другого вещества (HCl), которое им титруется. В данном случае такое замещение проводят, прибавляя к раствору соли аммония раствор формальдегида CH_2O (формалин), реагирующего с NH_4Cl по уравнению:



Образующееся в реакции соединение $(\text{CH}_2)_6$ называется гексаметилентетрамином (или уротропином). Так как количество получающейся при реакции HCl эквивалентно взятому количеству NH_4Cl , то оттитровав раствор HCl раствором NaOH , легко рассчитать, сколько было NH_4Cl , а следовательно и NH_3 в навеске. Метод достаточно точен и весьма удобен.

Ход определения. Взяв точную навеску около 0,15 г NH_4Cl растворите ее в 25 мл воды, прибавьте к раствору 5 мл 40%-ного раствора формалина (который должен быть предварительно точно нейтрализован едким натром) и 2–5 капель 1%-ного раствора фенолфталеина. Дайте смеси несколько минут постоять, после чего оттитруйте его рабочим раствором NaOH до порозовения, не исчезающего от одной капли в течение 30 секунд.

Вычисление. Вычисление вполне аналогично рассмотренному при первом методе: по объему израсходованного на реакцию раствора NaOH и его нормальности вычисляют, сколько было затрачено грамм-эквивалентов NaOH на реакцию. Ровно столько же было грамм-эквивалентов HCl , а следовательно

NH_4Cl и NH_3 . Найденное число грамм-эквивалентов умножают на грамм-эквивалент NH_3 (17,03 г) и выражают результат в процентах от навески.

Вопросы и задания:

1. Какие вещества называют кислотно-основными индикаторами?
2. Как объясняет изменение окраски индикатора теория ионных окрасок?
3. Как объясняет изменение цвета индикатора хромофорная теория?
4. Что называется фактором эквивалентности?
5. В чем суть метода обратного титрования?
6. Чем метод замещения отличается от метода обратного титрования?

3.3.7 Лабораторная работа «Определение нормальности перманганата калия. Определение содержания железа в соли Мора»

Окислительно-восстановительное титрование основано на использовании окислительно-восстановительных реакций разного типа.

В качестве титрантов применяют растворы веществ, обладающих окислительными или восстановительными свойствами. По своим аналитическим характеристикам метод близок кислотно-основному титрованию, хотя часто скорость реакций сравнительно ниже.

Одинаковы и принципы подбора индикаторов: индикатор должен изменять окраску вблизи точки эквивалентности. В качестве индикаторов используют органические вещества, обладающие более слабыми, чем реагенты, окислительными или восстановительными свойствами (табл. 6). Очень сильное влияние на работу индикатора оказывает pH раствора. Интервал перехода окраски окислительно-восстановительного индикатора определяется по формуле:

$$\Delta E = (E^\circ_{\text{инд.}} - 0,059 \, m/n \, \text{pH}) \pm 0,059/n,$$

где m – число H^+ , n – число электронов, участвующих в полуреакции, $E^\circ_{\text{инд.}}$ – потенциал, зависящий от природы вещества.

Таблица 6

Окислительно-восстановительные индикаторы

Индикатор	Переход окраски	$E^\circ_{\text{инд.}}$, В
N-фенилантрахиновая кислота	красно-фиолетовый/бесцветный	+1,00
ферроин	бледно-голубой/красный	+1,06
дифениламин	сине-фиолетовый/бесцветный	+0,76

В зависимости от титранта, используемого в анализе, различают несколько вариантов окислительно-восстановительного титрования.

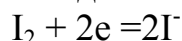
1. *Перманганатометрия* использует в качестве титранта *перманганат калия* KMnO_4 , который является сильным окислителем. Этот метод используется для определения восстановителей: щавелевой кислоты, Fe^{2+} , HNO_2 , Mn^{2+} , Sn^{2+} и др. (прямым титрованием), некоторых окислителей: NO_3^- , $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ (об-

ратным титрованием), многих катионов металлов (титрованием заместителя). Обычно титрование проводят в сильноокислой среде серной кислоты:

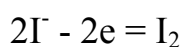


Для титрования применяют раствор KMnO_4 концентрацией от 0,02 до 0,1 моль/л. В качестве индикатора используют сам титрант, одна избыточная капля которого окрашивает раствор в розовый цвет.

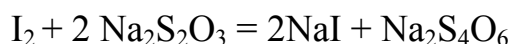
2. *Иодометрия* использует в качестве титранта *раствор йода* I_2 , являющийся окислителем (этот вариант метода называют *йодиметрический метод*):



или *раствор KI*, являющийся восстановителем (*йодометрический метод*):



Наиболее распространен второй вариант; он используется для косвенного определения многих веществ, восстанавливающих KI . При этом выделяется I_2 в количестве, эквивалентном количеству анализируемого вещества. Выделившийся йод оттитровывают стандартным раствором тиосульфата натрия $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$:



В качестве индикатора на йод в обоих вариантах анализа используют раствор крахмала, который в присутствии свободного йода приобретает синюю окраску.

3. *Хроматометрия* использует в качестве титранта *бихромат калия* $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$, являющийся окислителем:



Индикаторами могут выступать дифениламиносульфокислоты. Реакцию проводят в сильноокислой среде, используя обычно серную кислоту. Этим методом определяют Fe (II), Mn (II), Mn (IV), V (V), Mo (V), ряд анионов, органических веществ и др.

Ход анализа

Определение нормальности перманганата калия. Перманганат калия обычно содержит ряд примесей, поэтому нельзя считать, что раствор, приготовленный из навески, имеет точную концентрацию, т.е. является стандартным. Кроме того, концентрация перманганата в растворе понижается из-за его взаимодействия с органическими веществами и другими восстановителями, присутствующими в воде.

Раствор перманганата калия должен храниться в склянке из темного стекла, так как под действием света происходит разложение его по реакции:

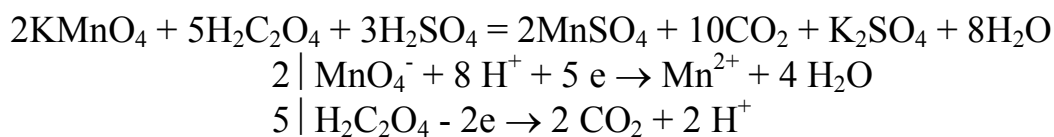


Через 5–7 дней после приготовления раствор перманганата калия отфильтровывают через стеклянный фильтр и проводят его стандартизацию.

Молярную концентрацию эквивалента раствора перманганата калия обычно устанавливают по стандартному раствору перекристаллизованного кристаллогидрата щавелевой кислоты $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$.

Стандартизация раствора перманганата калия по щавелевой кислоте

Реакция между перманганатом калия и щавелевой кислотой в сернокислой среде протекает по следующему уравнению:



Ход определения.

1. Промойте и наполните бюретку раствором перманганата калия. Установите уровень жидкости на нулевом делении по верхнему краю мениска (для окрашенных жидкостей). Не забудьте заполнить кончик бюретки.

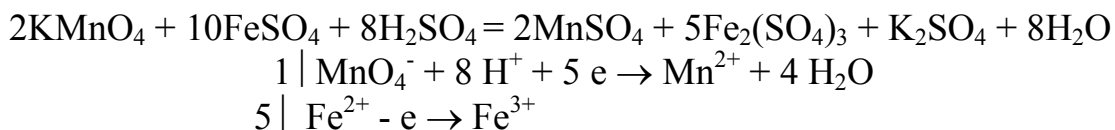
2. В колбу для титрования цилиндром налейте 15 мл 1 М раствора серной кислоты H_2SO_4 и 25 мл дистиллированной воды. Колбу поставьте на асбестовую сетку над газовой горелкой и нагрейте раствор до 70–80°C. Чистую пипетку ополосните раствором щавелевой кислоты. Отмерьте пипеткой точный объем раствора щавелевой кислоты $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4$ и перенесите его в колбу для титрования с нагретым раствором серной кислоты.

3. Оттитруйте горячий раствор щавелевой кислоты перманганатом калия. Катализатором реакции служат ионы Mn^{2+} , которые являются одним из продуктов реакции. В начале титрования реакция идет медленно, первые капли перманганата обесцвечиваются с трудом. Поэтому прибавление первого миллилитра перманганата нужно проводить очень медленно. После того как образовались ионы Mn^{2+} , скорость реакции увеличивается, и титрование можно вести быстрее, прибавляя перманганат калия маленькими порциями и сильно перемешивая раствор в колбе. Новая порция прибавляется только после обесцвечивания предыдущей. Конец титрования определяется по появлению исчезающей в течение 1–2 минут бледно-розовой окраски от одной лишней капли перманганата калия. Взятый объем щавелевой кислоты и объем перманганата калия, пошедший на титрование, запишите в таблицу.

4. Титрование повторите до получения двух-трех сходящихся результатов. Вычислите среднее значение объема перманганата калия.

5. Рассчитайте молярную концентрацию эквивалента и титр раствора перманганата калия. Полученные результаты будут использованы Вами в следующей работе.

Определение содержания железа в соли Мора ($\text{FeSO}_4(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$). Сульфат железа (II), входящий в состав соли Мора, вступает в реакцию с перманганатом калия в сернокислой среде по уравнению:



Ход определения.

1. Получите у лаборанта мерную колбу с контрольным раствором соли Мора. Номер колбы и ее объем запишите в тетрадь. Доведите объем раствора дистиллированной водой до метки, закройте колбу пробкой и хорошо перемешайте.

2. Заполните бюретку раствором перманганата калия, молярная концентрация эквивалента которого была установлена Вами в предыдущей работе.

3. В колбу для титрования возьмите пипеткой пробу раствора соли Мора (объем пипетки запишите в таблицу), добавьте цилиндром 15 мл 1 М раствора серной кислоты и 25 мл дистиллированной воды.

4. Оттитруйте раствор соли Мора перманганатом калия до появления бледно-розовой окраски. Титрование проводится при комнатной температуре. Объем перманганата калия, пошедший на титрование, запишите в лабораторный журнал.

5. Титрование повторите несколько раз до получения сходящихся результатов. Вычислите средний объем перманганата калия.

6. Рассчитайте молярную концентрацию эквивалента, титр раствора соли Мора по железу и содержание железа в контрольном растворе (объеме колбы).

7. Вычислите относительную ошибку анализа, узнав у преподавателя истинное содержание железа в контрольном растворе.

Вопросы и задания:

1. Как определяется фактор эквивалентности в реакциях окисления-восстановления?

2. От каких факторов зависит скачек титрования в методах окисления-восстановления?

3. Как изменится скачек титрования при титровании Fe^{2+} раствором KMnO_4 , если в раствор ввести F^- или PO_4^{3-} ионы?

4. Как связан интервал перехода редокс-индикатора с его стандартным окислительно-восстановительным потенциалом?

ЗАДАЧИ И УПРАЖНЕНИЯ ДЛЯ САМОСТОЯТЕЛЬНОЙ РАБОТЫ СТУДЕНТОВ

Тема. Закон действия масс. Слабые электролиты. Смещение ионных равновесий

1. Вычислите кажущуюся степень диссоциации (α), концентрацию ионов и концентрацию недиссоциированных молекул, если 0,11%-ный раствор CuSO_4 замерзает при температуре $-0,019^\circ\text{C}$.
2. Удельная электропроводность 0,3%-ного раствора CH_3COOH равна $0,000318 \text{ Ом}^{-1} \cdot \text{см}^{-1}$. Вычислите эквивалентную электропроводность и степень диссоциации.
3. Вычислите константу ионизации NH_4OH , если известно, что степень ионизации в 0,1 н растворе равна 1,3%.
4. Вычислите константу диссоциации 0,015 М раствора NH_4OH , если степень диссоциации равна 3,45%.
5. Рассчитайте степень диссоциации 0,63% водного раствора аммиака.
6. Вычислите степень ионизации 0,02 М раствора цианистоводородной кислоты, если константа ее ионизации равна $6,2 \cdot 10^{-10}$.
7. Вычислите константу диссоциации уксусной кислоты в 0,1 М растворе, если концентрация ионов водорода равна 0,00133 моль/л.
8. Степень диссоциации 0,1 Н раствора уксусной кислоты равна $1,35 \cdot 10^{-2}$. Определить концентрации: ионов водорода, ацетат-ионов, неионизированных молекул уксусной кислоты, константу диссоциации.
9. Уксусную кислоту (25 г) растворяют в таком количестве воды, чтобы общий объем раствора равен 1 л. Какова молярная концентрация кислоты в растворе и степень ее ионизации, если $K_{\text{CH}_3\text{COOH}} = 1,74 \cdot 10^{-5}$?
10. Вычислите концентрацию ионов водорода и степень ионизации в 0,5 М растворе CH_3COOH , содержащем 0,01 моль ацетата калия.

Тема. Сильные электролиты. Активность, коэффициент активности

1. Каково состояние сильных электролитов в растворе. Что такое кажущуюся степень диссоциации и почему она меньше 100%.
2. Что показывает ионная сила раствора и как вычисляется? От каких факторов зависит?
3. Вычислите ионную силу раствора, содержащего в 1 л 0,01 моль хлорида бария и 0,1 моль нитрата калия.
4. Вычислите ионную силу раствора, содержащего в 1 л 0,01 моль хлорида кальция и 0,1 моль сульфата натрия.
5. Вычислите ионную силу раствора и активность ионов в растворе, содержащем в 1 л 0,01 моль хлорида железа (III) и 0,01 моль нитрата бария.

6. Вычислите активность ионов Fe^{3+} и Cl^- в 0,01 М растворе хлорида железа (III).
7. Вычислите активность ионов в 0,005 М растворе нитрата цинка.
8. Вычислите ионную силу раствора, литр которого содержит 0,01 М хлорида стронция и 0,02 М хлорида натрия.
9. Вычислите активность ионов бария и натрия, содержащего в 1 литре 0,01 М хлорида бария и 0,1 моля нитрата натрия.
10. Вычислите коэффициент активности ионов меди и натрия, содержащем в растворе 0,00125 М сульфата меди и 0,01 М нитрата натрия.

Тема. Ионное произведение воды. pH, pOH, слабых кислот и оснований. Буферные растворы

1. Запишите математическое выражение и формулировка ионного произведения воды.
2. Раскройте суть понятий pH и pOH раствора.
3. Как производят вывод значения pH слабых кислот?
4. Каким образом выводится значение pH слабых оснований?
5. Какие виды буферных растворов существуют?
6. Какие формулы используются для вычисления pH ацетатной буферной смеси, аммонийной буферной смеси?
7. Водородный показатель одного раствора 2,3, другого 3,2. Какой раствор более кислый? Во сколько раз в нем больше концентрация ионов водорода?
8. Определите концентрацию водородных ионов, если водородный показатель раствора равен 5,65.
9. Вычислите pH 0,01 М раствора уксусной кислоты, если $\alpha = 0,013$.
10. Вычислите pH 0,1 н. раствора азотной кислоты с учетом коэффициента активности.
11. Вычислите $[\text{H}^+]$ и $[\text{OH}^-]$ в крови человека, если pH крови равен 7,35.
12. К 1 л 0,1 М раствора RОН прибавили 0,01 моль хлороводорода. Вычислите, как изменится pH раствора.
13. Вычислите pH 0,001 н раствора гидроксида аммония.
14. Вычислите pH буферной смеси, содержащей 0,01 моль CH_3COOH и 0,5 моль CH_3COONa .
15. Вычислите pOH и pH буферной смеси, содержащей 0,1 моль гидроксида и 0,01 моль хлорида аммония.
16. Какова должна быть концентрация NH_4Cl в 0,01 н. растворе аммиака, чтобы pH раствора был равен 8.

Тема. Гидролиз

1. Какова сущность гидролиза? Какие виды гидролиза существуют?
2. Опишите гидролиз солей, образованных многоосновными кислотами.
3. Какова количественная характеристика процесса гидролиза?

4. Произведите вывод формулы для вычисления константы гидролиза.
5. Произведите вывод формулы для вычисления степени гидролиза.
6. Каким образом производят вывод формулы для вычисления pH , pOH в растворах солей, подвергающихся гидролизу?
7. Вычислите константу и степень гидролиза 0,01 н. раствора цианида калия. Необходимые данные возьмите из таблицы.
8. Вычислите константу и степень гидролиза 0,005 н. раствора хлорида аммония.
9. Вычислите pH 0,1 М раствора карбоната натрия.
10. Вычислите pH 0,075 М раствора оксалата натрия, гидролизующегося по первой ступени.
11. Вычислите pH раствора гидросульфида натрия.
12. Вычислите активность и pH 0,001 М раствора ацетата калия.

Тема. Произведение растворимости

1. Что такое произведение растворимости (ПР)? Каким образом производят вывод формулы ПР?
2. Опишите методику вычисления ПР по известной растворимости вещества.
3. Какова методика вычисления растворимости вещества в молях и в граммах на литр по известной величине ПР?
4. Каким образом одноименный ион оказывает влияние на растворимость?
5. Что такое солевой эффект, его значение в качественном анализе, как он объясняется на основе правила произведения растворимости?
6. Что такое дробное осаждение и как оно используется в практике качественного анализа?
7. Каковы условия образования и растворения осадков?
8. В 2-х литрах насыщенного водного раствора, полученного при 25°C, содержится $1,76 \cdot 10^{-6}$ г бромида серебра. Вычислите ПР бромида серебра.
9. Растворимость гидроксида магния при 25°C равна $3,1 \cdot 10^{-2}$ г/л. Вычислите ПР гидроксида магния.
10. В 250 мл насыщенного раствора фосфата серебра содержится $8,64 \cdot 10^{-4}$ г соли. Вычислите ПР фосфата серебра.
11. ПР цианида серебра равно $2,3 \cdot 10^{-16}$. Вычислите растворимость соли в молях и в граммах на литр насыщенного раствора.
12. ПР фосфата алюминия равно $5,75 \cdot 10^{-19}$. Вычислите растворимость этой соли в молях и в граммах на литр насыщенного раствора.
13. Растворимость $CaSO_4$ в 100 г воды при 0°C равна 0,1759 г. Вычислите ПР соли: а) по упрощенной формуле; б) с учетом коэффициентов активности ионов.

14. Вычислите, во сколько раз молярная растворимость сульфата бария в чистой воде превышает растворимость этой соли в 0,05 М растворе сульфата натрия. $PR_{BaSO_4} = 1,1 \cdot 10^{-10}$.

15. Вычислите, во сколько раз активность ионов Ba^{2+} и оксалат-ионов в насыщенном растворе оксалата бария превышает активность этих ионов при растворении этой соли в 0,01 М растворе оксалата аммония. $PR_{BaC_2O_4} = 1,1 \cdot 10^{-7}$.

16. Вычислите, во сколько раз растворимость хлорида серебра в чистой воде меньше растворимости этой соли в 0,01 м растворе нитрата натрия. $PR_{AgCl} = 1,78 \cdot 10^{-10}$

17. Вычислите, во сколько раз растворимость карбоната кальция в чистой воде меньше растворимости его в 0,05 М растворе нитрата калия. $PR_{CaCO_3} = 4,8 \cdot 10^{-9}$.

18. В какой последовательности и при какой концентрации карбонат-ионов будет происходить осаждение карбонатов при постепенном приливании соды к смеси ионов Ba^{2+} , Sr^{2+} и Ca^{2+} , взятых в одинаковых количествах 0,5 М растворов?

19. Вычислите, выпадет ли осадок хлорида свинца при смешивании 0,05 н. раствора нитрата свинца (II) с равным объемом: а) 0,05 н. раствора хлороводородной кислоты, б) 0,5 н. раствора этой же кислоты.

20. Вычислите, выпадет ли осадок сульфата стронция при смешивании 0,001 н. раствора хлорида стронция с равным объемом: а) 0,001 н раствора сульфата калия, б) 0,005 н. раствора этой же соли. $PR_{SrSO_4} = 3,2 \cdot 10^{-7}$.

21. Вычислите, при какой величине начнется осаждение гидроксида цинка из 0,1 М раствора его соли и при какой величине pH осаждение его будет практически полным.

Тема. Комплексные соединения

1. Охарактеризуйте определение, виды, состав, координационное число комплексных соединений.

2. Опишите номенклатуру комплексных соединений.

3. Каким образом происходит диссоциация комплексных соединений?

4. Какие катионы открываются с помощью комплексных соединений?

5. Как устраняется мешающее влияние ионов Fe^{3+} при открывании ионов Co^{2+} ?

6. Вычислите концентрацию ионов комплексообразователя и аммиака в 0,1 М растворе тетро-амино-медь-(II)-сульфата $[Cu(NH_3)_4]SO_4$.

7. Вычислите концентрацию ионов никеля в 0,2 М растворе соли $K_2[Ni(CN)_4]$, содержащем цианид калия в количестве 0,1 моль на 1 л раствора.

8. Через 0,1 М раствор комплексной соли состава $[Zn(NH_3)_4]Cl_2$ пропущен сероводород до начальной концентрации сульфид-ионов, равной 10^{-10} г-ион/л. Определите, будет ли разрушаться комплексный ион и выпадет ли в осадок сульфид цинка.

9. Образуется ли осадок сульфата кадмия при смешивании 0,1 М раствора комплексного аммиаката кадмия с равным объемом 0,1 М раствора сульфида натрия?

10. Вычислить концентрацию ионов ртути (II) в 1 М растворе тетраиодомеркурата(II) калия.

Тема. Окислительно-восстановительные реакции

1. В чем сущность окислительно-восстановительных реакций?

2. Как вычисляются стандартные электродные и окислительно-восстановительные потенциалы?

3. Каким образом определяется направление окислительно-восстановительных реакций?

4. Опишите метод электронного баланса.

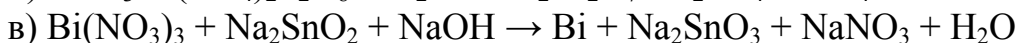
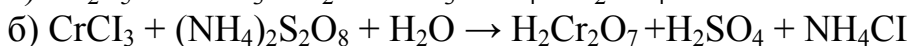
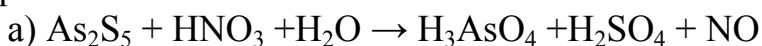
5. В чем сущность ионно-электронного метода?

6. Можно ли действием оксида свинца (IV) в кислой среде окислить хлорид-ионы в хлор? Найдите потенциалы соответствующих окислительно-восстановительных пар. Напишите уравнение реакции и вычислите ЭДС соответствующего гальванического элемента.

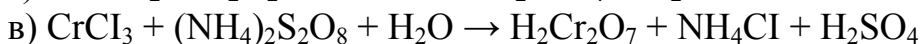
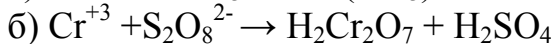
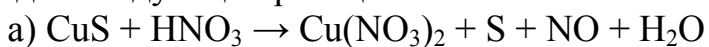
7. Вычислите окислительно-восстановительный потенциал дихромата, если $[\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}] = [\text{Cr}^{3+}] = 1$ г-ион/л и pH раствора равен 3.

8. Можно ли действием хлората калия в кислой среде окислить иодид-ионы в I_2 и хлорид-ионы в Cl_2 ? Напишите уравнения возможных реакций и вычислите Э.Д.С. соответствующих гальванических элементов.

9. Подберите коэффициенты для уравнений реакций, пользуясь методом электронного баланса:



10. Пользуясь ионно-электронным методом, напишите суммарные уравнения для следующих реакций:



Тема. Вычисления в гравиметрическом анализе

1. В чем сущность гравиметрического анализа?

2. Как производится расчет навески исследуемого вещества?

3. Какую навеску гептагидрата сульфата железа (II) следует взять для определения в нем железа, если осаждаемой формой является гидроксид железа (III)?

4. Сколько граммов хлорида натрия и воды необходимо взять для приготовления 250 г 5%-ного раствора?

5. Сколько граммов хлора содержится в 0,5 г хлорида серебра? Определить $F_{\text{Cl}|\text{AgCl}}$.
6. Сколько граммов 10%-ного раствора хлорида бария надо взять для осаждения 0,1800 г сульфата калия?
7. Определить массовую долю железа в железной проволоке, если для анализа взята навеска проволоки, равная 0,0920 г. После анализа масса гравиметрической формы Fe_2O_3 оказалась равной 0,1200 г.
8. В каком объеме воды следует растворить 25 г гидроксида натрия, чтобы получить раствор с массовой долей 5%?
9. Какую навеску известняка, содержащего 95% карбоната кальция, необходимо взять для определения в нем кальция, если осаждаемой формой является оксалат кальция?
10. Определить массу серы в 0,4660 г сульфата бария. Вычислить $F_{\text{S}|\text{BaSO}_4}$.
11. Сколько мл 0,1 н. раствора щавелевой кислоты необходимо взять для осаждения кальция из 0,2733 г гипса?
12. Что называется осаждаемой формой? Требования к осаждаемой форме. Привести примеры. В виде какого соединения лучше осаждать барий?
13. Из 1,3162 г сплава получено 0,1234 г оксида алюминия и 0,0267 г диоксида кремния. Определить массовые доли кремния и алюминия в сплаве.

Тема. Теория объемного анализа и метод нейтрализации

1. В чем сущность объемного анализа и его отличие от весового?
2. Какие требования предъявляются к реакциям в объемном анализе?
3. Как производят вычисление эквивалентов окислителя и восстановителя в объемном анализе?
4. Как производят выражение концентрации через нормальность и титр? Опишите связь между титром и нормальностью.
5. Запишите формулу вычисления титра по рабочему и по определяемому веществу. Каков смысл этих понятий?
6. Сколько граммов гидроксида калия необходимо взять для приготовления 3 л 0,15 н. раствора?
7. 5,3 г бесцветного, химически чистого карбоната натрия растворили в мерной колбе на 500 мл. На титрование 25 мл этого раствора расходуется 50 мл раствора серной кислоты. Чему равна нормальность и титр раствора серной кислоты?
8. Сколько граммов в KMnO_4 (окислитель в кислой среде) содержится в 100 мл 0,1 н. раствора?
9. Сколько граммов гидроксида калия необходимо взять для приготовления 2 л раствора, каждый мл которого оттитровывает 0,00365 г HCl ?
10. На титрование 0,4787 г буры, растворенной в произвольном объеме, израсходовано 24 мл раствора HCl . Определить нормальность и титр раствора HCl .
11. Сколько граммов гидроксида натрия нейтрализованного 40 мл 0,1 н. раствора серной кислоты?

12. Какую навеску гидроксида натрия, содержащего 5% примесей, необходимо взять для приготовления 5 л 0,1 н. раствора?

13. 1,2600 г щавелевой кислоты $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ растворены в мерной колбе на 2 л. Рассчитайте нормальность и титр полученного раствора.

14. Сколько граммов гидроксида калия содержалось в растворе, если на титрование 20 мл его расходуется 25 мл с титром по определяемому веществу 0,0056 г/мл?

15. Сколько граммов безводного карбоната натрия необходимо взять для приготовления 250 мл раствора, каждый мл которого эквивалентен 0,00365 г хлороводорода?

16. К 500 мл 0,2 н. раствора серной кислоты прибавили 100 мл 0,1 н. раствора. Вычислить нормальность полученного раствора?

17. Сколько граммов гидроксида натрия содержится в 500 мл 0,2 н. раствора?

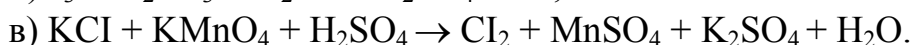
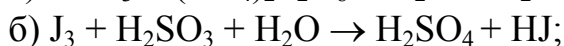
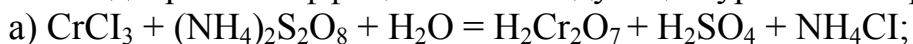
18. Сколько мл HCl ($\rho = 1,19$) 37% нужно взять для приготовления 3 л 0,2 н. раствора?

19. Вычислить титр и нормальность раствора соляной кислоты, если при прибавлении к 20 мл этого раствора избытка нитрата серебра получилось 0,2863 AgCl .

20. Сколько граммов гидроксида натрия необходимо для нейтрализации 100 мл 0,5 н. раствора серной кислоты?

Тема. Метод окислительно-восстановительного титрования

1. Подберите коэффициенты в следующих уравнениях реакций:



2. Определите процентное содержание железа в железной руде, если после соответствующей обработки и растворения навески 2,9500 г в 250 мл кислоты на титрование 20 мл раствора соли железа затрачено 18,40 мл раствора KMnO_4 , каждый мл которого содержит 0,002850 г KMnO_4 .

3. К раствору, приготовленному из 0,3946 г пиролюзита (MnO_2) прибавлено 50 мл 0,1 н. щавелевой кислоты. На титрование избытка щавелевой кислоты израсходовано 14 мл 0,12 н. раствора KMnO_4 . Определить процентное содержание MnO_2 в пиролюзите.

4. К 25 мл раствора H_2S прибавлено 50 мл 0,0190 н. раствора йода. На титрование избытка йода затрачено 11 мл 0,02 н. раствора тиосульфата натрия. Сколько граммов сероводорода содержится в анализируемом растворе?

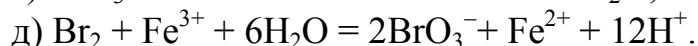
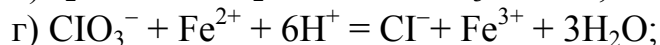
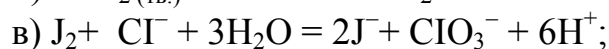
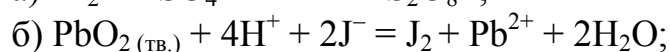
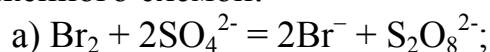
5. Свинец из навески 4,8500 г руды извлечен и осажден в виде хромата. Осадок PbCrO_4 отфильтрован, промыт и растворен в смеси HCl и KJ . На титрование выделившегося йода затрачено 20,4 мл 0,05 н. раствора тиосульфата натрия. Сколько процентов свинца содержится в руде?

6. Определите содержание свободного хлора в 1 л воды, если к 20 мл исследуемой воды добавлен избыток иодида калия и на титрование выделившегося йода пошло 22 мл раствора тиосульфата натрия с титром 0,00248 г/мл.

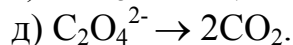
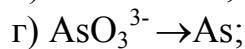
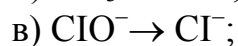
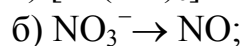
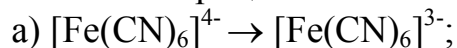
7. Навеску соли кальция, равную 0,8000 г растворили в колбе 250 мл. К 25 мл этого раствора прибавили 40 мл 0,1 н. раствора оксалата аммония. На титрование остатка, не вошедшего в реакцию $(\text{NH}_4)_2\text{C}_2\text{O}_4$ пошло 15 мл 0,02 н. раствора перманганата калия. Сколько процентов кальция содержит навеска?

8. Определите процентное содержание хрома в стали, если навеска 1,0100 г растворена и окислена так, что имевшийся в стали хром перешел в ион Cr_2O_7 , затем к раствору добавили 50 мл 0,03 н. раствора соли Мора и избыток соли Мора оттитровали 5,5 мл 0,031 н. раствора перманганата калия.

9. Определите направление окислительно-восстановительного процесса, выраженного схемой:



10. Какой процесс окисления или восстановления выражен схемой:



РЕКОМЕНДУЕМАЯ ЛИТЕРАТУРА

Основная литература

1. Апарнев, А. И. Аналитическая химия [Электронный ресурс] : учеб. пособие / А. И. Апарнев, Г. К. Лупенко, Т. П. Александрова, А. А. Казакова. – Новосибирск : НГТУ, 2013. – 104 с. – Режим доступа : <http://www.biblioclub.ru>

2. Основы аналитической химии. В 2 кн. Кн. 1. Общие вопросы / под ред. Ю. А. Золотова. – М. : Высш. шк., 2000. – 460 с.

3. Основы аналитической химии. В 2 кн. Кн.2. Методы химического анализа / под ред. Ю. А. Золотова. – М. : Высш. шк., 2000. – 470 с.

4. Хаханина, Т. И. Аналитическая химия : учеб. пособие для бакалавров / Т. И. Хаханина, Н. Г. Никитина. – 3-е изд., испр. и доп. – М. : Юрайт, 2012. – 278 с.

5. Ярышев, Н. Г. Физические методы исследования и их практическое применение в химическом анализе [Электронный ресурс] : учебное пособие / Н. Г. Ярышев, Д. А. Панкратов, М. И. Токарев, Н. Н. Камкин, С. Н. Родякина. – М. : Прометей, 2012. – 159 с. – Режим доступа : <http://www.biblioclub.ru>

Дополнительная литература

1. Васильев, В. П. Аналитическая химия. Кн. 1: Титриметрический и гравиметрический методы анализа / В. П. Васильев. – М. : Дрофа, 2003. – 368 с.
2. Дорохова, Е. Н. Задачи и вопросы по аналитической химии / Е. Н. Дорохова, Г. В. Прохорова. – М. : Мир, 2001. – 267 с.
3. Здешнева, Г. Ф. Сборник задач и упражнений по аналитической химии / Г. Ф. Здешнева, Э. А. Сидорская. – М. : Просвещение, 1981. – 112 с.
4. Основы аналитической химии. Практическое руководство / под ред. Ю. А. Золотова. – М. : Высш. шк., 2003. – 464 с.
5. Логинов, Н. Я. Сборник задач по качественному анализу / Н. Я. Логинов, М. Н. Орлова. – М. : Просвещение, 1984. – 180 с.

Базы данных, информационно-справочные и поисковые системы

1. Российский химический журнал [Электронный ресурс] : журнал российского химического общества им. Д. И. Менделеева : Электрон. журн. – М. : Российский химический журнал, 2001–2009. – Режим доступа : <http://www.chem.msu.ru/rus/jvho/welcome.html>. – Загл. с экрана.
2. Словарь научных терминов // Портал естественных наук [Электронный ресурс]. – Режим доступа : <http://e-science.ru/index/>. – Загл. с экрана.
3. <http://www.xumuk.ru> (Сайт о химии).
4. <http://www.window.edu.ru> (Информационная система «Единое окно доступа к образовательным ресурсам»).
5. <http://www.chem.msu.ru> (Химическая информационная сеть, сайт химического факультета МГУ им. М.В. Ломоносова).
6. <http://www.alleng.ru/edu/chem11.htm> (Образовательные ресурсы Интернета – химия).
7. <http://www.anchem.ru> (интернет–портал химиков-аналитиков).
8. <http://www.elibraru.ru> (Научная электронная библиотека РФФИ).
9. Гаркавая, Н. Н. Справочное руководство по аналитической химии и физико-химическим методам анализа [Электронный ресурс] : учеб. пособие / Н. Н. Гаркавая, А. И. Артеменко, Н. В. Дробницкая, И. В. Тикунова. – М. : Абрис, 2012. – 313 с. – Режим доступа : <http://www.biblioclub.ru>.

ПРИЛОЖЕНИЯ

Приложение 1

Константы диссоциации некоторых слабых электролитов при 25°C

Название	Формула	К	pK
Азотистая кислота	HNO ₂	$6,9 \cdot 10^{-4}$	3,16
Муравьиная кислота	HCOOH	$1,8 \cdot 10^{-4}$	3,75
Сернистая кислота	H ₂ SO ₃	K ₁	$1,4 \cdot 10^{-2}$
		K ₂	$6,2 \cdot 10^{-8}$
Сероводородная кислота	H ₂ S	K ₁	$1,0 \cdot 10^{-7}$
		K ₂	$2,5 \cdot 10^{-13}$
Угольная кислота	H ₂ CO ₃	K ₁	$4,5 \cdot 10^{-7}$
		K ₂	$4,8 \cdot 10^{-11}$
Уксусная кислота	CH ₃ COOH	$1,74 \cdot 10^{-5}$	4,76
Хромовая кислота	H ₂ CrO ₄	K ₁	$1,1 \cdot 10^{-1}$
		K ₂	$3,2 \cdot 10^{-7}$
Фосфорная кислота	H ₃ PO ₄	K ₁	$7,1 \cdot 10^{-3}$
		K ₂	$6,2 \cdot 10^{-8}$
		K ₃	$1,3 \cdot 10^{-12}$
Фтороводородная к-та	HF	$6,2 \cdot 10^{-4}$	3,21
Циановодородная к-та	HCN	$5,0 \cdot 10^{-10}$	9,30
Щавелевая кислота	H ₂ C ₂ O ₄	K ₁	$5,6 \cdot 10^{-2}$
		K ₂	$5,4 \cdot 10^{-5}$
Гидроксид аммония	NH ₃ ·H ₂ O	$1,76 \cdot 10^{-5}$	4,755
Гидроксид алюминия	Al(OH) ₃	K ₃	$1,4 \cdot 10^{-9}$
Гидроксид железа (III)	Fe(OH) ₃	K ₂	$1,8 \cdot 10^{-11}$
		K ₃	$1,3 \cdot 10^{-12}$
Гидроксид меди (II)	Cu(OH) ₂	K ₂	$1,0 \cdot 10^{-6}$
Гидроксид свинца (II)	Pb(OH) ₂	K ₁	$9,6 \cdot 10^{-4}$
		K ₂	$3,0 \cdot 10^{-8}$
Гидроксид хрома (III)	Cr(OH) ₃	K ₃	$1,6 \cdot 10^{-8}$
Гидроксид цинка	Zn(OH) ₂	K ₂	$2,0 \cdot 10^{-6}$

Приложение 2

Значения коэффициентов активности ионов в зависимости от зарядов этих ионов и ионной силы раствора

Ионная сила	Заряды ионов		
	±1	±2	±3
0,0001	0,99	0,95	0,90
0,0002	0,98	0,94	0,87
0,0005	0,97	0,90	0,80
0,001	0,96	0,86	0,73
0,002	0,95	0,81	0,64
0,005	0,92	0,72	0,51
0,01	0,89	0,63	0,39

Ионная сила	Заряды ионов		
	± 1	± 2	± 3
0,02	0,87	0,57	0,28
0,05	0,84	0,50	0,21
0,1	0,81	0,44	0,16
0,2	0,80	0,41	0,14
0,3	0,81	0,42	0,14
0,5	0,84	0,50	0,21

Массовая доля и молярная концентрация соляной кислоты в зависимости от плотности раствора

ρ , г/мл	ω , %	C, моль/л	ρ , г/мл	ω , %	C, моль/л
1,00	0,360	0,0987	1,10	20,39	6,15
1,01	2,36	0,655	1,11	22,33	6,80
1,02	4,39	1,23	1,12	24,25	7,45
1,03	6,43	1,82	1,13	26,20	8,12
1,04	8,49	2,42	1,14	28,18	8,81
1,05	10,52	3,03	1,15	30,14	9,51
1,06	12,51	3,64	1,16	32,14	10,22
1,07	14,49	4,25	1,17	34,18	10,97
1,08	16,47	4,88	1,18	36,23	11,73
1,09	18,43	5,51	1,19	38,32	12,50

Константы растворимости некоторых малорастворимых электролитов при 25°C

Электролит	K _s	Электролит	K _s
AgBr	$5,3 \cdot 10^{-13}$	Fe(OH) ₃	$6,3 \cdot 10^{-38}$
Ag ₂ CO ₃	$1,2 \cdot 10^{-12}$	FeS	$5,0 \cdot 10^{-18}$
AgCl	$1,8 \cdot 10^{-10}$	HgS (черн)	$1,6 \cdot 10^{-51}$
Ag ₂ CrO ₄	$1,1 \cdot 10^{-12}$	Mn(OH) ₂	$1,9 \cdot 10^{-13}$
AgI	$8,3 \cdot 10^{-17}$	MnS	$2,5 \cdot 10^{-10}$
Ag ₃ PO ₄	$1,3 \cdot 10^{-20}$	Mg(OH) ₂	$7,1 \cdot 10^{-12}$
Ag ₂ S	$6,3 \cdot 10^{-50}$	Ni(OH) ₂	$2,5 \cdot 10^{-15}$
Al(OH) ₃	$1 \cdot 10^{-32}$	NiS	$1,0 \cdot 10^{-24}$
BaCO ₃	$4,0 \cdot 10^{-10}$	PbBr ₂	$9,1 \cdot 10^{-6}$
BaC ₂ O ₄	$1,1 \cdot 10^{-7}$	PbCl ₂	$1,6 \cdot 10^{-5}$
BaCrO ₄	$1,2 \cdot 10^{-10}$	PbCrO ₄	$1,8 \cdot 10^{-14}$
BaSO ₄	$1,1 \cdot 10^{-10}$	PbF ₂	$2,7 \cdot 10^{-8}$
CaCO ₃	$3,8 \cdot 10^{-9}$	PbI ₂	$1,1 \cdot 10^{-9}$
CaC ₂ O ₄	$2,3 \cdot 10^{-9}$	Pb(OH) ₂	$1,1 \cdot 10^{-20}$
CaCrO ₄	$7,1 \cdot 10^{-4}$	PbSO ₄	$2,3 \cdot 10^{-7}$
CaSO ₄	$2,5 \cdot 10^{-5}$	Sb ₂ S ₃	$1,0 \cdot 10^{-30}$

Электролит	Ks	Электролит	Ks
CdS	$7,9 \cdot 10^{-27}$	Sn(OH) ₂	$6,3 \cdot 10^{-27}$
Cr(OH) ₃	$6,3 \cdot 10^{-31}$	SnS	$1,0 \cdot 10^{-25}$
CuS	$6,3 \cdot 10^{-36}$	SrCO ₃	$1,1 \cdot 10^{-10}$
Cu ₂ S	$2,5 \cdot 10^{-48}$	SrSO ₄	$2,3 \cdot 10^{-7}$
Cu(OH) ₂	$2,2 \cdot 10^{-20}$	Zn(OH) ₂	$7,1 \cdot 10^{-18}$
Fe(OH) ₂	$8,0 \cdot 10^{-16}$	ZnS	$1,6 \cdot 10^{-24}$

Стандартные окислительно-восстановительные потенциалы

Элемент	Уравнение полуреакции	E°, В
Al	$\text{Al}^{3+} + 3\bar{e} \rightleftharpoons \text{Al}$	-1,66
Bi	$\text{Bi}^{3+} + 3\bar{e} \rightleftharpoons \text{Bi}$	+0,22
	$\text{NaBiO}_3\downarrow + 4\text{H}^+ + 2\bar{e} \rightleftharpoons \text{BiO}^+ + \text{Na}^+ + 2\text{H}_2\text{O}$	>+1,8
Br	$\text{Br}_2 + 2\bar{e} \rightleftharpoons 2\text{Br}^-$	+1,09
Cl	$\text{Cl}_2 + 2\bar{e} \rightleftharpoons 2\text{Cl}^-$	+1,36
Cr	$\text{Cr}^{3+} + \bar{e} \rightleftharpoons \text{Cr}^{2+}$	-0,41
	$\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-} + 14\text{H}^+ + 6\bar{e} \rightleftharpoons 2\text{Cr}^{3+} + 7\text{H}_2\text{O}$	+1,33
	$\text{CrO}_4^{2-} + 4\text{H}_2\text{O} + 3\bar{e} \rightleftharpoons \text{Cr(OH)}_3\downarrow + 5\text{OH}^-$	-0,13
Fe	$\text{Fe}^{3+} + 1\bar{e} \rightleftharpoons \text{Fe}^{2+}$	+0,77
	$\text{Fe}^{3+} + 3\bar{e} \rightleftharpoons \text{Fe}$	-0,04
	$\text{Fe}^{2+} + 2\bar{e} \rightleftharpoons \text{Fe}$	-0,44
	$\text{Fe(OH)}_3 + 1\bar{e} \rightleftharpoons \text{Fe(OH)}_2 + \text{OH}^-$	-0,56
I	$\text{I}_2\downarrow + 2\bar{e} \rightleftharpoons 2\text{I}^-$	+0,54
Mn	$\text{MnO}_4^- + 8\text{H}^+ + 5\bar{e} \rightleftharpoons \text{Mn}^{2+} + 4\text{H}_2\text{O}$	+1,51
	$\text{MnO}_4^- + 2\text{H}_2\text{O} + 3\bar{e} \rightleftharpoons \text{MnO}_2 + 4\text{OH}^-$	+0,59
	$\text{MnO}_4^- + 1\bar{e} \rightleftharpoons \text{MnO}_4^{2-}$	+0,56
	$\text{MnO}_2 + 4\text{H}^+ + 3\bar{e} \rightleftharpoons \text{Mn}^{2+} + 2\text{H}_2\text{O}$	+1,23
N	$\text{NO}_3^- + 3\text{H}^+ + 2\bar{e} \rightleftharpoons \text{HNO}_2 + \text{H}_2\text{O}$	+0,94
	$\text{NO}_3^- + 2\text{H}^+ + \bar{e} \rightleftharpoons \text{NO}_2\uparrow + \text{H}_2\text{O}$	+0,80
	$\text{NO}_3^- + 4\text{H}^+ + 3\bar{e} \rightleftharpoons \text{NO}\uparrow + 2\text{H}_2\text{O}$	+0,96
	$\text{NO}_3^- + 10\text{H}^+ + 8\bar{e} \rightleftharpoons \text{NH}_4^+ + 3\text{H}_2\text{O}$	+0,87
	$\text{HNO}_2 + \text{H}^+ + 1\bar{e} \rightleftharpoons \text{NO} + \text{H}_2\text{O}$	+0,99
O	$\text{O}_2\uparrow + 4\text{H}^+ + 4\bar{e} \rightleftharpoons 2\text{H}_2\text{O}$	+1,23
	$\text{O}_2\uparrow + 2\text{H}^+ + 2\bar{e} \rightleftharpoons \text{H}_2\text{O}_2$	+0,68
	$\text{O}_2\uparrow + \text{H}_2\text{O} + 2\bar{e} \rightleftharpoons \text{HO}_2^- + \text{OH}^-$	-0,08
	$\text{H}_2\text{O}_2 + 2\text{H}^+ + 2\bar{e} \rightleftharpoons 2\text{H}_2\text{O}$	+1,77
	$\text{HO}_2^- + \text{H}_2\text{O} + 2\bar{e} \rightleftharpoons 3\text{OH}^-$	+0,88
S	$\text{S}\downarrow + 2\bar{e} \rightleftharpoons \text{S}^{2-}$	-0,46
	$\text{S}\downarrow + 2\text{H}^+ + 2\bar{e} \rightleftharpoons \text{H}_2\text{S}\uparrow$	+0,14
	$\text{SO}_4^{2-} + 4\text{H}^+ + 2\bar{e} \rightleftharpoons \text{H}_2\text{SO}_3 + \text{H}_2\text{O}$	+0,17
	$\text{SO}_4^{2-} + \text{H}_2\text{O} + 2\bar{e} \rightleftharpoons \text{SO}_3^{2-} + 2\text{OH}^-$	-0,93
Sn	$\text{Sn}^{4+} + 2\bar{e} \rightleftharpoons \text{Sn}^{2+}$	+0,15

Константы нестойкости комплексных ионов в водных растворах при 25 °С

Схема диссоциации комплексного иона	$K_{\text{нестойкости}}$
$[\text{Ag}(\text{CN})_2]^- \rightleftharpoons \text{Ag}^+ + 2\text{CN}^-$	$1,4 \cdot 10^{-20}$
$[\text{Ag}(\text{NH}_3)_2]^+ \rightleftharpoons \text{Ag}^+ + 2\text{NH}_3$	$5,7 \cdot 10^{-8}$
$[\text{Ag}(\text{NO}_2)_2]^- \rightleftharpoons \text{Ag}^+ + 2\text{NO}_2^-$	$1,3 \cdot 10^{-3}$
$[\text{Ag}(\text{S}_2\text{O}_3)_2]^{3-} \rightleftharpoons \text{Ag}^+ + 2\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$	$2,5 \cdot 10^{-14}$
$[\text{Be}(\text{OH})_4]^{2-} \rightleftharpoons \text{Be}^{2+} + 4\text{OH}^-$	$1,0 \cdot 10^{-15}$
$[\text{Co}(\text{NH}_3)_6]^{2+} \rightleftharpoons \text{Co}^{2+} + 6\text{NH}_3$	$7,8 \cdot 10^{-6}$
$[\text{Cr}(\text{OH})_4]^- \rightleftharpoons \text{Cr}^{3+} + 4\text{OH}^-$	$1,0 \cdot 10^{-30}$
$[\text{CuCl}_4]^{2-} \rightleftharpoons \text{Cu}^{2+} + 4\text{Cl}^-$	$6,3 \cdot 10^{-6}$
$[\text{Cu}(\text{CN})_2]^- \rightleftharpoons \text{Cu}^+ + 2\text{CN}^-$	$1,0 \cdot 10^{-24}$
$[\text{Cu}(\text{NH}_3)_4]^{2+} \rightleftharpoons \text{Cu}^{2+} + 4\text{NH}_3$	$2,1 \cdot 10^{-13}$
$[\text{FeCl}_3] \rightleftharpoons \text{Fe}^{3+} + 3\text{Cl}^-$	$7,4 \cdot 10^{-2}$
$[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{4-} \rightleftharpoons \text{Fe}^{2+} + 6\text{CN}^-$	$1,4 \cdot 10^{-37}$
$[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{3-} \rightleftharpoons \text{Fe}^{3+} + 6\text{CN}^-$	$1,5 \cdot 10^{-44}$
$[\text{FeF}_6]^{3-} \rightleftharpoons \text{Fe}^{3+} + 6\text{F}^-$	$1,0 \cdot 10^{-16}$
$[\text{Fe}(\text{SCN})_3] \rightleftharpoons \text{Fe}^{3+} + 3\text{SCN}^-$	$2,9 \cdot 10^{-5}$
$[\text{HgBr}_4]^{2-} \rightleftharpoons \text{Hg}^{2+} + 4\text{Br}^-$	$1,0 \cdot 10^{-21}$
$[\text{Hg}(\text{CN})_4]^{2-} \rightleftharpoons \text{Hg}^{2+} + 4\text{CN}^-$	$4,0 \cdot 10^{-42}$
$[\text{HgI}_4]^{2-} \rightleftharpoons \text{Hg}^{2+} + 4\text{I}^-$	$1,4 \cdot 10^{-30}$
$[\text{Hg}(\text{SCN})_4]^{2-} \rightleftharpoons \text{Hg}^{2+} + 4\text{SCN}^-$	$8,0 \cdot 10^{-22}$
$[\text{Ni}(\text{CN})_4]^{2-} \rightleftharpoons \text{Ni}^{2+} + 4\text{CN}^-$	$4,0 \cdot 10^{-31}$
$[\text{Ni}(\text{NH}_3)_4]^{2+} \rightleftharpoons \text{Ni}^{2+} + 4\text{NH}_3$	$3,4 \cdot 10^{-8}$
$[\text{PdCl}_4]^{2-} \rightleftharpoons \text{Pd}^{2+} + 4\text{Cl}^-$	$3,2 \cdot 10^{-16}$
$[\text{PtCl}_4]^{2-} \rightleftharpoons \text{Pt}^{2+} + 4\text{Cl}^-$	$1,0 \cdot 10^{-16}$
$[\text{SnCl}_6]^{4-} \rightleftharpoons \text{Sn}^{2+} + 6\text{Cl}^-$	$5,1 \cdot 10^{-11}$
$[\text{Sn}(\text{OH})_3]^- \rightleftharpoons \text{Sn}^{2+} + 3\text{OH}^-$	$4,0 \cdot 10^{-26}$
$[\text{Sn}(\text{OH})_6]^{2-} \rightleftharpoons \text{Sn}^{4+} + 6\text{OH}^-$	$1,0 \cdot 10^{-63}$
$[\text{Zn}(\text{CN})_4]^{2-} \rightleftharpoons \text{Zn}^{2+} + 4\text{CN}^-$	$2,4 \cdot 10^{-20}$
$[\text{Zn}(\text{NH}_3)_4]^{2+} \rightleftharpoons \text{Zn}^{2+} + 4\text{NH}_3$	$2,0 \cdot 10^{-9}$
$[\text{Zn}(\text{OH})_4]^{2-} \rightleftharpoons \text{Zn}^{2+} + 4\text{OH}^-$	$2,0 \cdot 10^{-18}$

СОДЕРЖАНИЕ

ПРЕДИСЛОВИЕ.....	3
Часть I ПРИБОРЫ, МАТЕРИАЛЫ, ОБЩИЕ ПРИЕМЫ ПРОВЕДЕНИЯ ЛАБОРАТОРНЫХ РАБОТ, ТЕХНИКА БЕЗОПАСНОСТИ.....	4
1.1 ПРАВИЛА ТЕХНИКИ БЕЗОПАСНОСТИ ПРИ РАБОТЕ В ЛАБОРАТОРИИ.....	4
1.2 ЛАБОРАТОРНАЯ ХИМИЧЕСКАЯ ПОСУДА.....	7
1.3 ЛАБОРАТОРНЫЕ ОПЕРАЦИИ.....	11
1.3.1 Приготовление растворов.....	12
1.3.2 Работа с мерной посудой.....	13
1.3.3 Титрование.....	15
1.3.4 Кристаллизация.....	16
1.3.5 Фильтрование.....	18
1.3.6 Промывание осадков.....	22
1.3.7 Центрифугирование.....	24
1.3.8 Взвешивание.....	26
1.3.9 Работа с электронагревательными приборами.....	28
1.3.10 Мытье и сушка химической посуды.....	30
1.3.11 Правила работы с лабораторным журналом.....	31
Часть II КАЧЕСТВЕННЫЙ АНАЛИЗ.....	34
2.1 МЕТОДЫ КАЧЕСТВЕННОГО АНАЛИЗА.....	34
2.2 КЛАССИФИКАЦИЯ ИОНОВ В КАЧЕСТВЕННОМ АНАЛИЗЕ.....	35
2.2.1 Аналитическая кислотно-основная классификация катионов.....	36
2.2.2 Аналитическая классификация анионов.....	37
2.3 КАЧЕСТВЕННЫЙ АНАЛИЗ КАТИОНОВ.....	38
2.3.1 Лабораторная работа «Реакции и ход анализа смеси катионов группы щелочных металлов и аммония (первая аналитическая группа катионов)».....	39
2.3.2 Лабораторная работа «Реакции и ход анализа смеси катионов группы хлороводородной кислоты (вторая аналитическая группа катионов)».....	44
2.3.3 Лабораторная работа «Реакции и ход анализа смеси катионов группы серной кислоты (третья аналитическая группа катионов)».....	49
2.3.4 Лабораторная работа «Контрольная задача. Анализ смеси катионов первой, второй и третьей групп».....	54
2.3.5 Лабораторная работа «Реакции и ход анализа смеси катионов группы амфотерных гидроксидов (четвертая аналитическая группа катионов)».....	56
2.3.6 Лабораторная работа «Частные реакции катионов пятой и шестой аналитических групп».....	66
2.3.7 Лабораторная работа «Анализ смеси катионов четвертой, пятой и шестой групп».....	83
2.3.8 Лабораторная работа «Анализ смеси катионов всех шести групп».....	85
2.4 КАЧЕСТВЕННЫЙ АНАЛИЗ АНИОНОВ.....	87
2.4.1 Лабораторная работа «Реакции и ход анализа смеси анионов первой, второй и третьей групп».....	87

2.4.2 Лабораторная работа «Анализ смеси анионов первой, второй и третьей групп».....	99
2.5 КАЧЕСТВЕННЫЙ АНАЛИЗ СМЕСИ КАТИОНОВ И АНИОНОВ.....	102
2.5.1 Лабораторная работа «Анализ твердого вещества».....	102
2.5.2 Лабораторная работа «Хроматографический метод определения катионов и анионов».....	105
Часть III КОЛИЧЕСТВЕННЫЙ АНАЛИЗ.....	108
3.1 КЛАССИФИКАЦИЯ МЕТОДОВ КОЛИЧЕСТВЕННОГО АНАЛИЗА.....	108
3.2 ГРАВИМЕТРИЧЕСКИЙ АНАЛИЗ.....	109
3.2.1 Методы гравиметрического анализа.....	109
3.2.2 Лабораторная работа «Аналитические весы. Взвешивание, доведение бюкса и тигля до постоянной массы».....	115
3.2.3 Лабораторная работа «Определение содержания бария в кристаллогидрате хлорида бария».....	118
3.3 ТИТРИМЕТРИЧЕСКИЙ АНАЛИЗ.....	123
3.3.1 Методы титриметрического анализа.....	124
3.3.2 Лабораторная работа «Приготовление титрованных растворов кислот и щелочей. Установка титра раствора соляной кислоты по тетраборату натрия».....	126
3.3.3. Лабораторная работа «Определение содержания кислот и щелочей в растворе. Метод прямого титрования».....	128
3.3.4 Лабораторная работа «Определение содержания гидроксида натрия и карбоната натрия при совместном присутствии».....	129
3.3.5 Лабораторная работа «Определение жесткости воды методом кислотно-основного титрования и методом комплексонометрического титрования».....	132
3.3.6 Лабораторная работа «Определение аммиака в солях аммония методом замещения и обратного титрования».....	134
3.3.7 Лабораторная работа «Определение нормальности перманганата калия. Определение содержания железа в соли Мора».....	137
ЗАДАЧИ И УПРАЖНЕНИЯ ДЛЯ САМОСТОЯТЕЛЬНОЙ РАБОТЫ СТУДЕНТОВ.....	141
РЕКОМЕНДУЕМАЯ ЛИТЕРАТУРА.....	148
ПРИЛОЖЕНИЯ.....	150

Учебное издание

ЖУКОВА Наталья Вячеславовна
ПОЗДНЯКОВА Ольга Васильевна

АНАЛИТИЧЕСКАЯ ХИМИЯ

Лабораторный практикум

Редактор и корректор *Н. Ф. Голованова*
Технический редактор *А. А. Галкина*
Компьютерная верстка *Н. В. Жуковой*

Подписано в печать 23.04.2015 г. Формат 60 × 84 1/16.
Печать лазерная. Гарнитура Times New Roman.
Усл. печ. л. 9. Тираж 50 экз. Заказ № 68.

ФГБОУ ВПО «Мордовский государственный педагогический институт
имени М. Е. Евсевьева»
Редакционно-издательский центр
430007, г. Саранск, ул. Студенческая, 11а