

МИНИСТЕРСТВО НАУКИ И ВЫСШЕГО ОБРАЗОВАНИЯ РОССИЙСКОЙ ФЕДЕРАЦИИ

ФЕДЕРАЛЬНОЕ ГОСУДАРСТВЕННОЕ АВТОНОМНОЕ
ОБРАЗОВАТЕЛЬНОЕ УЧРЕЖДЕНИЕ ВЫСШЕГО ОБРАЗОВАНИЯ
«САМАРСКИЙ НАЦИОНАЛЬНЫЙ ИССЛЕДОВАТЕЛЬСКИЙ
УНИВЕРСИТЕТ ИМЕНИ АКАДЕМИКА С.П. КОРОЛЕВА»
(САМАРСКИЙ УНИВЕРСИТЕТ)

КАЧЕСТВЕННЫЙ АНАЛИЗ

Рекомендовано редакционно-издательским советом федерального государственного автономного образовательного учреждения высшего образования «Самарский национальный исследовательский университет имени академика С.П. Королева» в качестве практикума для студентов, обучающихся по основной образовательной программе высшего образования по направлению подготовки 06.03.01 Биология

САМАРА
Издательство Самарского университета
2018

УДК 543(075)
ББК 24.4я7
К309

Авторы: *А.Л. Лобачев, И.В. Лобачева, Е.В. Ревинская, Н.Ю. Шумская*

Рецензенты: д-р хим. наук, проф. С. В. Курбатова,
канд. хим. наук Н. В. Никитченко

К309 **Качественный анализ: практикум** / *А.Л. Лобачев, И.В. Лобачева, Е.В. Ревинская, Н.Ю. Шумская.* – Самара: Изд-во Самарского университета, 2018. – 88 с.: ил.

ISBN 978-5-7883-1320-7

Излагаются основные понятия, знание которых необходимо для выполнения лабораторных работ практикума по аналитической химии с использованием химических методов анализа. Предлагаются варианты схем анализа катионов и анионов, рассмотрены характерные и групповые реакции катионов и анионов. Представлены лабораторные работы, иллюстрирующие использование титриметрического метода анализа в лабораторной практике.

Предназначен для студентов биологического факультета.

Подготовлен на кафедре аналитической и экспертной химии.

УДК 543(075)
ББК 24.4я7

ОГЛАВЛЕНИЕ

ЧАСТЬ 1. КАЧЕСТВЕННЫЙ АНАЛИЗ	5
1.1. Общие вопросы	5
1.2. Лабораторные работы	9
Лабораторная работа № 1. ПЕРВАЯ АНАЛИТИЧЕСКАЯ ГРУППА КАТИОНОВ	9
Лабораторная работа № 2. ВТОРАЯ АНАЛИТИЧЕСКАЯ ГРУППА КАТИОНОВ	12
Лабораторная работа № 3. ТРЕТЬЯ АНАЛИТИЧЕСКАЯ ГРУППА КАТИОНОВ	15
Лабораторная работа № 4. АНАЛИЗ СМЕСИ КАТИОНОВ I-III АНАЛИТИЧЕСКИХ ГРУПП	18
Лабораторная работа № 5. ЧЕТВЕРТАЯ АНАЛИТИЧЕСКАЯ ГРУППА КАТИОНОВ	23
Лабораторная работа № 6. ПЯТАЯ АНАЛИТИЧЕСКАЯ ГРУППА КАТИОНОВ	28
Лабораторная работа № 7. ШЕСТАЯ АНАЛИТИЧЕСКАЯ ГРУППА КАТИОНОВ	34
Лабораторная работа № 8. АНАЛИЗ СМЕСИ КАТИОНОВ IV-VI АНАЛИТИЧЕСКИХ ГРУПП	38
Лабораторная работа № 9. АНАЛИЗ АНИОНОВ	39
Лабораторная работа № 10. АНАЛИЗ СМЕСИ АНИОНОВ	50
1.3. Кислотно-основная классификация катионов	52
1.4. Перечень вопросов для подготовки к итоговому контролю по качественному анализу	53
ЧАСТЬ 2. КОЛИЧЕСТВЕННЫЙ АНАЛИЗ	56
2.1. Общие вопросы	56
2.2. Расчеты в титриметрическом анализе	60
2.3. Метод кислотно-основного титрования (метод нейтрализации)	65
Лабораторная работа № 1. ПРИГОТОВЛЕНИЕ ТИТРОВАННОГО РАСТВОРА ЕДКОГО НАТРА	66
Лабораторная работа № 2. ОПРЕДЕЛЕНИЕ СОДЕРЖАНИЯ СИЛЬНЫХ КИСЛОТ В РАСТВОРЕ	67
Лабораторная работа № 3. ОПРЕДЕЛЕНИЕ СОДЕРЖАНИЯ ОРТОФОСФОРНОЙ КИСЛОТЫ В РАСТВОРЕ	68
Лабораторная работа № 4. ОПРЕДЕЛЕНИЕ КИСЛОТНОСТИ МОЛОКА	70
Лабораторная работа № 5. ОПРЕДЕЛЕНИЕ ГИДРОЛИТИЧЕСКОЙ КИСЛОТНОСТИ ПОЧВЫ	71

2.4. Методы окисления-восстановления	72
Лабораторная работа № 6. ПРИГОТОВЛЕНИЕ ТИТРОВАННОГО РАСТВОРА ПЕРМАНГАНАТА КАЛИЯ.....	73
Лабораторная работа № 7. ОПРЕДЕЛЕНИЕ ЖЕЛЕЗА (II).....	75
Лабораторная работа № 8. ОПРЕДЕЛЕНИЕ Cr_2O_3 В РАСТВОРЕ ДИХРОМАТА КАЛИЯ	76
2.5. Методы осаждения	77
Лабораторная работа № 9. ОПРЕДЕЛЕНИЕ СОДЕРЖАНИЯ СЕРЕБРА	78
2.6. Комплексонометрическое титрование	79
Лабораторная работа № 10. УСТАНОВЛЕНИЕ ТИТРА РАСТВОРА КОМПЛЕКСОНА III.....	80
Лабораторная работа № 11. ОПРЕДЕЛЕНИЕ НИКЕЛЯ.....	81
Лабораторная работа № 12. ОПРЕДЕЛЕНИЕ ЖЕСТКОСТИ ВОДЫ.....	82
2.7. Перечень вопросов для подготовки к итоговому контролю по количественному анализу	83
СПИСОК РЕКОМЕНДУЕМОЙ ЛИТЕРАТУРЫ.....	85

ЧАСТЬ 1. КАЧЕСТВЕННЫЙ АНАЛИЗ

1.1. Общие вопросы

Аналитическая химия – наука о методах идентификации и определения относительных количеств одного или нескольких компонентов в пробе исследуемого вещества. Процесс идентификации веществ называется качественным анализом; определение количественного состава вещества – количественным анализом.

Методы анализа принято классифицировать по различным признакам.

Так, если в основе метода лежит только **химическая** реакция – говорят о химических методах анализа. Химическая реакция, положенная в основу определения, должна удовлетворять ряду требований. В ходе ее должно образовываться окрашенное (или малодиссоциированное) соединение; выпадать осадок; выделяться газ. Реакция должна протекать строго в соответствии со своей стехиометрией, по возможности – быстро. Основными недостатками химического анализа являются следующие: 1) необходимость отделения определяемого компонента от других, мешающих определению; 2) большой объем пробы при определении малых количеств примесей (менее $10^{-2}\%$), содержащихся в анализируемом веществе.

В практике определения проводят также деление всех методов анализа в зависимости от количества анализируемого вещества, объемов растворов, используемых для определения, и техники выполнения эксперимента на **макро-, полумикро- и микрометоды**. В макрометодах используют более 0,1 г вещества и на определение затрачивается более 1 мл реактива; в микрометодах анализа объем пробы составляет 10^{-3} мл; полумикрометоды занимают промежуточное положение. При анализе очень незначительных количеств веществ (10^{-6} – 10^{-12} г) используют ультрамикрометоды анализа и специальное оборудование.

Выбор метода анализа определяется прежде всего его задачами: перечнем анализируемых компонентов, необходимой чувствительностью, селективностью и экспрессностью. Так, для исследования объектов органической природы удобно использовать элементный анализ, если требуется получить информацию о перечне входящих в элемент и их количестве. Для определения принадлежности соединений к тому или иному классу проводят функциональный анализ, позволяющий обнаружить наличие различных функциональных групп – карбоксильной, спиртовой, фенильной и т.д. Если необходимо установить, молекулы каких соединений входят в состав объекта, удобно использовать молекулярный анализ (например, хроматографию).

В рамках настоящего пособия будут рассмотрены химические методы качественного и количественного анализа веществ неорганической природы с использованием техники полумикроанализа. Поскольку объект имеет неорганическую природу, наиболее простой путь проведения анализа – представление объекта в виде совокупности анионов и катионов и разработка схемы определения катионов и анионов. Все многообразие катионов на основании общности и различия их свойств может быть разделено на отдельные аналитические группы. Известно несколько аналитических классификаций катионов. Наиболее часто употреблявшаяся ранее классификация катионов была основана на особенностях их взаимодействия с H_2S , такой метод анализа катионов называется сероводородным. При этом все многообразие катионов делится на 5 групп:

- 1) катионы, осаждаемые HCl : Ag , $PbCl_2$, Hg_2Cl_2 , H_2WO_4 ;
- 2) катионы, осаждаемые H_2S при 0,5 pH: PbS , HgS , Bi_2S_3 , CuS , CdS , As_2S_3 (As_2S_5), Sb_2S_3 (Sb_2S_5), SnS (SnS_2), Mo (VI);
- 3) катионы, осаждаемые H_2S в аммиачном растворе (pH > 9): сульфиды Co (II), Ni (II), Fe (II, III), Zn (II), и Mn (II); гидроксиды Cr (III), Al (III) и Ti (IV);
- 4) катионы, осаждаемые $(NH_4)_2CO_3$: $BaCO_3$, $SrCO_3$, $CaCO_3$;
- 5) катионы, не имеющие общего группового осадителя: Mg (II), Na (I), K (I).

Недостатком сероводородного метода анализа является токсичность H_2S . С целью устранения этого недостатка была разработана другая группа анализов – бессероводородных. Эти методы анализа условно делят на две группы. Первая группа содержит то же деление ионов по аналитическим группам, что и в сероводородном методе, только ионы S^{2-} получают из других соединений, например, из CH_3COSH в ходе гидролиза.

В бессероводородных методах анализа второй группы соединения, образующие S^{2-} совсем не применяются. Для выполнения практических работ мы далее будем использовать один из таких методов, называемый кислотнo-щелочным. В этом методе анализа все катионы делятся на следующие группы:

- 1) катионы, не имеющие общего группового реагента: K^+ , Na^+ , NH_4^+ ;
- 2) катионы, осаждаемые HCl : Ag^+ , Pb^{2+} , $[\text{Hg}_2]^{2+}$;
- 3) катионы, осаждаемые H_2SO_4 : Ba^{2+} , Ca^{2+} , Sr^{2+} ;
- 4) катионы, образующие с избытком NaOH растворимые соединения: Al (III), Cr (III), Zn (II), Sn (II, IV), As (III, V);
- 5) катионы, образующие гидроксиды с NaOH : Fe (II, III), Mn (II), Mg (II), Bi (III), Sb (III, IV);
- 6) катионы, образующие с избытком NH_4OH растворимые аммиакаты: Cu (II), Hg (II), Cd (II), Co (II), Ni (II).

В ряде случаев нумерация групп бывает иной, что не имеет существенного значения.

Реактивы, позволяющие отделить одну группу катионов от другой, называются **групповыми** (в нашем случае это HCl , H_2SO_4 , NaOH , NH_4OH). Для обнаружения среди группы катионов какого-либо одного катиона требуются реакции, обладающие, в отличие от групповых, совсем иными свойствами – специфичностью. **Специфическая реакция** – это такая реакция, которая характерна только для одного вида катионов или молекул и может быть использована для их обнаружения в присутствии других ионов (конечно, при соблюдении условий проведения реакции). Специфических реакций очень мало, чаще в практике анализа

для обнаружения отдельных катионов приходится пользоваться селективными реакциями. **Селективные реакции** – реакции, характерные для близких по свойствам ионов. Иначе селективные реакции называют избирательными. Таким образом, анализ смеси катионов неизвестного состава можно условно представить в виде ряда последовательных операций:

- 1) Действие на смесь всеми известными для данной классификации групповыми реагентами. Отсутствие или наличие осадка при действии группового реагента говорит, соответственно, о наличии или отсутствии в растворе группы катионов, осаждаемой этим групповым реагентом.
- 2) Каждую из обнаруженных групп катионов отделяют от остальной смеси путем разделения осадка и раствора (в осадке обычно содержатся катионы, отделяемые групповым реагентом, в растворе – все остальные катионы анализируемой смеси) . Последовательно действуя всеми групповыми реагентами, отделяют все группы катионов.
- 3) Внутри каждой отделенной группы катионов проводят определение катионов с использованием специфических или селективных реакций. При отсутствии специфических или селективных реакций на катионы данной аналитической группы разрабатывается схема анализа, при которой смесь делится на растворы, содержащие 1 или 2 иона. Их определение уже не представляет сложностей.

Аналогично анализу катионов разрабатываются методы анализа смеси анионов.

Использующиеся в химических методах анализа реакции могут выполняться сухим и мокрым путем. В первом случае исследуемое вещество и реагенты берутся в твердом состоянии и реакция чаще всего проводится путем их нагревания до высоких температур.

Во втором случае наблюдается взаимодействие исследуемого вещества и соответствующего реактива в растворе. К числу реакций, выполняемых сухим путем относятся:

- реакции окрашивания пламени солями ряда металлов;
- образование окрашенных перлов;
- растирание порошков.

В рамках проводимого для студентов биологического факультета лабораторного практикума по аналитической химии используется кислотно-щелочная классификация катионов.

Далее приведены частные и групповые реакции катионов, а также некоторые схемы анализа их смесей (кислотно-щелочная классификация)

1.2. Лабораторные работы

Лабораторная работа № 1

ПЕРВАЯ АНАЛИТИЧЕСКАЯ ГРУППА КАТИОНОВ

Цель работы: 1. Знакомство с реакциями, используемыми для обнаружения и разделения катионов K^+ , Na^+ , NH_4^+ .

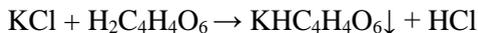
2. Получение навыка работы с химической посудой и реактивами.

3. Оформление лабораторного журнала по установленной форме.

Сюда относятся катионы K^+ , Na^+ , NH_4^+ . Эта группа катионов **не имеют группового реагента**. Практически все соли этих катионов бесцветны и хорошо растворимы в воде.

Частные реакции катиона K^+

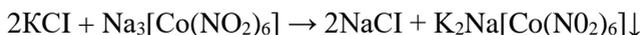
1. **ВИННАЯ КИСЛОТА $H_2C_4H_4O_6$** выделяет из нейтральных растворов солей калия белый кристаллический осадок гидротартрата калия:



Условия протекания реакции: pH = 7 (CH₃COONa), высокая концентрация анализируемого раствора и реагента.

Проведение опыта: в пробирку взять 5 капель раствора соли калия, добавить 4 капли H₂C₄H₄O₆ и 3 капли CH₃COONa. Изучить отношение образовавшегося осадка к холодной и горячей воде, сильным кислотам и щелочам.

2. **ГЕКСАНИТРОКОБАЛЬТАТ (Ш) НАТРИЯ** Na₃[Co(NO₂)₆] в нейтральном или уксуснокислом растворе солей калия дает желтый кристаллический осадок комплексной соли калия-натрия:



Условия протекания реакции: pH = 3; отсутствие иона NH₄⁺, образующего с реагентом осадок такой же формы и цвета, как ион K⁺; свежеприготовленный раствор реагента.

Проведение опыта: к 2 каплям соли калия добавить 2 капли раствора реагента. Образуется желтый осадок. Изучить отношение образовавшегося осадка к сильным кислотам и CH₃COOH.

Частные реакции катиона NH₄⁺

1. **ЩЕЛОЧИ** разлагают соли аммония с выделением аммиака:



Условия протекания реакции: pH > 9, нагревание до 100°С. Обнаруживают NH₄⁺ по запаху или при помощи влажной индикаторной бумаги (щелочная среда).

Проведение опыта: в пробирку помещают 3 капли раствора соли NH₄⁺, добавляют несколько капель щелочи и нагревают содержимое пробирки. Выделяющийся аммиак может быть обнаружен: по запаху; по покраснению бесцветной фенолфталеиновой или по посинению красной лакмусовой бумаги, смоченной дистиллированной водой и внесенной в пары; по образованию "дыма" хлорида аммония при поднесении к пробирке стеклянной палочки, смоченной концентрированной HCl; по почернению фильтровальной бумаги, смоченной раствором Hg₂(NO₃)₂.

2. РЕАКТИВ НЕССЛЕРА (смесь комплексной соли $K_2[HgI_4]$ и KOH) образует с растворами солей аммония красно-бурый осадок оксидидмеркураммония иодистого:



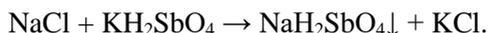
Условия протекания реакции: избыток реактива Несслера (ибо осадок растворим в солях аммония); отсутствие катионов, способных образовывать труднорастворимые окрашенные гидроксиды.

Маскирование мешающих ионов осуществляют раствором сегнетовой соли ($KNaC_4H_4O_6$).

Проведение опыта: к 1 капле раствора соли аммония добавляют 2 капли реактива Несслера. При этом образуется осадок красно-бурого цвета. Если в растворе присутствуют только следы NH_4^+ , раствор окрашивается в желтый цвет.

Частные реакции катиона Na^+

1. **ДИГИДРОАНТИМОНАТ КАЛИЯ KH_2SbO_4** образует с катионами Na^+ белый кристаллический осадок дигидроантимоната натрия:



Условия протекания реакции: высокая концентрация соли натрия; нейтральная или слабощелочная среда (в кислой среде образуется аморфный осадок метасурьмяной кислоты $HSbO_3$); отсутствие солей аммония; охлаждение; потирание стеклянной палочкой стенок пробирки.

Проведение опыта: к 5-6 каплям раствора соли натрия добавить такой же объем дигидроантимоната калия.

Вопросы для самоконтроля:

1. Дайте определение химических методов анализа. Приведите примеры.
2. Что называют пределом обнаружения?
3. Какова растворимость солей катионов первой аналитической группы в воде?

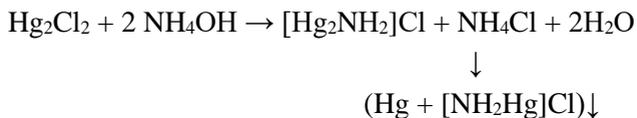
Лабораторная работа №2
ВТОРАЯ АНАЛИТИЧЕСКАЯ ГРУППА КАТИОНОВ
(группа соляной кислоты)

Цель работы: 1. Знакомство с реакциями, используемыми для обнаружения и разделения катионов Ag^+ , Pb^{2+} и $[\text{Hg}_2]^{2+}$.

2. Получение навыка проведения химических реакций.

3. Знакомство с процессом получения осадков.

К этой группе относятся катионы Ag^+ , Pb^{2+} и $[\text{Hg}_2]^{2+}$. Все они образуют с разбавленной HCl труднорастворимые в разбавленных кислотах осадки белого цвета: AgCl , PbCl_2 , Hg_2Cl_2 . Концентрированной кислотой для осаждения пользоваться нельзя, так как могут образоваться растворимые комплексные соединения. Растворимость PbCl_2 в горячей воде, в отличие от остальных катионов данной группы, сильно возрастает, что позволяет отделить его от них путем перевода осадка в раствор при нагревании пробирки. Значительна и растворимость PbCl_2 в холодной воде, что приводит к его неизбежным потерям в процессе осаждения. Оставшаяся в растворе часть Pb^{2+} в дальнейшем осаждается серной кислотой вместе с катионами группы серной кислоты. Разделение катионов Pb^{2+} и $[\text{Hg}_2]^{2+}$ проводят на основании их различного отношения к действию аммиака. При этом Hg_2Cl_2 образует хлорид димеркураммония, который разлагается на малорастворимый меркураммоний и металлическую ртуть, придающую осадку черный цвет:

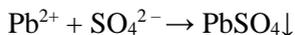


В отличие от ртути, хлорид серебра хорошо растворяется в избытке аммиака с образованием комплексной соли. Поскольку работа с драгоценными металлами в рамках общего практикума не проводится, частные реакции катиона Ag^+ не рассматриваются.

Частные реакции катиона Pb²⁺

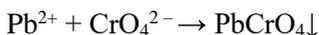
1. ЩЕЛОЧИ образуют с катионами Pb²⁺ амфотерный гидроксид Pb(OH)₂.

2. СЕРНАЯ КИСЛОТА и РАСТВОРИМЫЕ СУЛЬФАТЫ осаждают PbSO₄ белого цвета:



Сульфат свинца растворяется в концентрированной уксусной кислоте и в растворах едких щелочей при нагревании. Кислая среда повышает растворимость PbSO₄.

3. ХРОМАТ И ДИХРОМАТ КАЛИЯ образуют с катионами Pb²⁺ малорастворимый хромат свинца желтого цвета:



4. ЙОДИД КАЛИЯ образует с ионами Pb²⁺ желтый осадок, называемый иногда "золотым дождем":

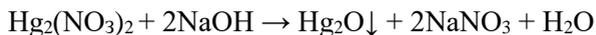


5. ДИТИЗОН образует с солями свинца внутри комплексное соединение кирпично-красного цвета. Реакция отличается высокой чувствительностью (возможно открытие Pb²⁺ при низкой его концентрации).

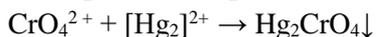
Частные реакции катиона [Hg₂]²⁺

ПОМНИТЬ! СОЕДИНЕНИЯ РТУТИ ЯДОВИТЫ! РАБОТАТЬ С ПРЕДОСТОРОЖНОСТЯМИ!

1. ЩЕЛОЧИ с [Hg₂]²⁺ образуют осадок оксида ртути (I) черного цвета:



2. **ХРОМАТ КАЛИЯ** K_2CrO_4 дает с катионами $[\text{Hg}_2]^{2+}$ красный осадок, не растворимый в гидроксидах и разбавленной азотной кислоте:



3. **ДЕЙСТВИЕ ВОССТАНОВИТЕЛЕЙ**, приводящее к образованию металлической ртути. В качестве восстановителей могут использоваться соли олова (II), медная пластинка (зачищенная медная монета).

Условия протекания реакции: отсутствие сильных окислителей, очищенная поверхность металла.

Проведение опыта: на поверхность металла помещают соль ртути, дают раствору постоять. Через некоторое время на поверхности медной пластинки появляется серое пятно металлической ртути.

Вопросы для самоконтроля:

1. Что такое чувствительность реакции?
2. Какие реакции называют характерными? Приведите примеры.
3. Почему для осаждения катионов второй аналитической группы используют разбавленную соляную кислоту, а не концентрированную?

Лабораторная работа №3
ТРЕТЬЯ АНАЛИТИЧЕСКАЯ ГРУППА КАТИОНОВ
(группа серной кислоты)

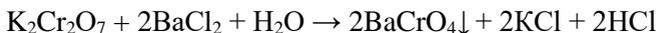
Цель работы: 1. Знакомство с реакциями, используемыми для обнаружения и разделения катионов Ba^{2+} , Ca^{2+} , Sr^{2+} .

2. Приобретение навыка наблюдения за протеканием реакции и образованием осадка.

К этой группе катионов относятся ионы Ba^{2+} , Ca^{2+} , Sr^{2+} . Все они образуют с разбавленной серной кислотой осадки белого цвета, мало меняющие растворимость при повышении температуры.

Частные реакции катиона Ba^{2+}

1. **ДИХРОМАТ КАЛИЯ** дает с катионами бария желтый кристаллический осадок:

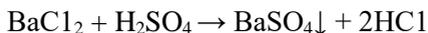


Образование осадка хромата бария объясняется меньшим значением его ПР (K_s).

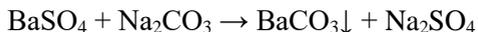
Условия протекания реакции: избыток ацетата натрия, необходимый для более полного перехода "дихромат – хромат" в сторону образования последнего. Протеканию реакции не мешают ионы Ca^{2+} и Sr^{2+} , что делает ее пригодной для отделения Ba^{2+} от Ca^{2+} и Sr^{2+} .

Проведение опыта: к 3 каплям соли бария добавить избыток CH_3COONa и 3 капли $K_2Cr_2O_7$. Наблюдается образование желтого кристаллического осадка.

2. **СЕРНАЯ КИСЛОТА** и **РАСТВОРИМЫЕ СУЛЬФАТЫ** образуют с ионами Ba^{2+} белый кристаллический осадок, не растворяющийся в кислотах:



Нерастворимый осадок BaSO_4 переводят в BaCO_3 , растворимый в CH_3COH :



Для этого осадок BaSO_4 кипятят с раствором Na_2CO_3 , периодически заменяя последний (замену проводят не менее трех раз).

3. **ГИПСОВАЯ ВОДА** (насыщенный раствор $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$) при взаимодействии с ионами бария на холоду вызывает немедленное образование осадка BaSO_4 .

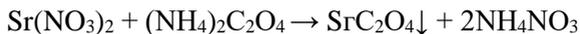
Частные реакции катиона Sr^{2+}

1. **ГИПСОВАЯ ВОДА** образует с ионами Sr^{2+} осадок SrSO_4 .

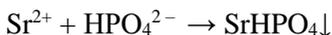
Условия протекания реакции: мешает присутствие катиона Ba^{2+} и других катионов, дающих труднорастворимые осадки с анионом SO_4^{2-} . Образование осадка ускоряется нагреванием, осадок появляется через 10-15 минут.

Проведение опыта: к 4 каплям соли Sr^{2+} добавить 5-6 капель гипсовой воды, нагреть на водяной бане и наблюдать образование осадка.

2. **ОКСАЛАТ АММОНИЯ** $(\text{NH}_4)_2\text{C}_2\text{O}_4$ образует с ионом Sr^{2+} белый осадок

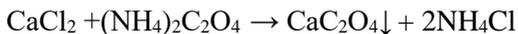


3. **ГИДРОФОСФАТ НАТРИЯ** Na_2HPO_4 при pH = 5-6 образует с ионами стронция осадок, растворяющийся в HCl , HNO_3 , CH_3COOH :



Частные реакции катиона Ca²⁺

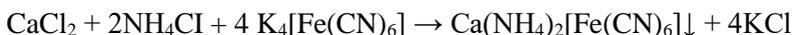
1. ОКСАЛАТ АММОНИЯ (NH₄)₂C₂O₄ образует с Ca²⁺ белый кристаллический осадок:



Условия протекания реакции: осаждение начинают при pH = 5-6, а потом значение pH повышают до 7-8; катионы Ba²⁺ и Sr²⁺ мешают проведению реакции.

Проведение опыта: к 3 каплям раствора соли кальция добавить 1 каплю уксусной кислоты, 3 капли оксалата аммония и 1-2 капли раствора аммиака. Образуется белый кристаллический осадок, не растворяющийся в уксусной кислоте (оксалаты Ba²⁺ и Sr²⁺ незначительно растворяются в ней).

2. ГЕКСАЦИАНОФЕРРАТ (II) КАЛИЯ K₄[Fe(CN)₆] с ионами Ca²⁺ образует белый кристаллический осадок:



Возможно открытие кальция в присутствии стронция (он не образует осадка).

Условия протекания реакции: pH = 9, отсутствие избытка иона бария, образующего осадок с гексацианоферратом (II).

Проведение опыта: к 3 каплям раствора соли кальция добавить по 1 капле NH₄Cl и NH₄OH, нагреть и по каплям добавить насыщенный раствор гексацианоферрата (II). Образуется белый кристаллический осадок.

Вопросы для самоконтроля:

1. На чем основана классификация катионов в сероводородном методе анализа?
2. Назовите способы выполнения аналитических реакций. Примеры.
3. Действием какого реагента можно отделить Ba²⁺ от ионов Ca²⁺ и Sr²⁺?

Лабораторная работа №4

АНАЛИЗ СМЕСИ КАТИОНОВ I-III АНАЛИТИЧЕСКИХ ГРУПП

Цель работы: 1. Провести самостоятельно идентификацию компонентов контрольной смеси.

2. Получение навыка проведения систематического анализа с использованием групповых реагентов.

3. Формирование способности анализировать полученные результаты.

Анализируемая смесь может быть без осадка. В этом случае задача упрощается. До начала анализа в отдельной пробе анализируемого раствора открывают ионы аммония, добавляя щелочь и нагревая.

После этого к исследуемому раствору последовательно добавляют HCl и H₂SO₄ (по несколько капель). Если при добавлении HCl образуется осадок, в растворе присутствуют ионы Ag⁺, Hg₂²⁺ и Pb²⁺. Если осадок не образуется – в анализируемой смеси нет ионов Ag⁺ и Hg₂²⁺, но может находиться ион Pb²⁺.

Наличие осадка при добавлении к исследуемому раствору H₂SO₄ говорит о присутствии ионов Ca²⁺, Ba²⁺, Sr²⁺. Отсутствие осадка – об отсутствии ионов Ba²⁺ и Sr²⁺, но возможно наличие в растворе Ca²⁺.

Таким образом, при анализе раствора, содержащего ионы I-III аналитических групп, даже при отсутствии процесса образования осадка с групповыми реагентами HCl и H₂SO₄ в смеси могут содержаться ионы Pb²⁺ и Ca²⁺, т.к. PbCl₂ и CaSO₄ обладают достаточно высокой растворимостью.

Если анализируемая смесь уже содержит осадок, к ней добавляют групповые реагенты HCl и H₂SO₄, добиваясь возможно полного образования осадка, а далее проводят последовательное разделение смеси нерастворимых соединений на отдельные группы. Схема разделения осадков приведена ниже.

СИСТЕМАТИЧЕСКИЙ ХОД АНАЛИЗА (один из вариантов)

1. Отделение катионов II и III групп от катионов I группы.

1-15 капель исследуемого раствора помещают в пробирку, добавляют по каплям 2н раствор хлороводородной кислоты и 2н раствор серной кислоты. Через 10-15 минут осадок отделяют центрифугированием, промывают водой, содержащей несколько капель 2н раствора хлороводородной кислоты (для понижения растворимости $PbCl_2$).

Осадок 1

$AgCl$, Hg_2Cl_2 , $PbCl_2$,
 $PbSO_4$, $BaSO_4$, $SrSO_4$

Раствор 1

Катионы I аналитической
группы и Ca^{2+}

2. Отделение ионов Ca^{2+} .

К раствору 1 добавляют этиловый спирт (50% от объема исследуемого раствора), слегка нагревают и дают немного постоять. Осадок $CaSO_4$ отделяют центрифугированием.

Осадок 2

$CaSO_4$

Раствор 2

Катионы I аналитической группы

Осадок 2 обрабатывают холодной водой при перемешивании, отделяют центрифугированием и в полученном растворе обнаруживают ионы Ca^{2+} .

3. Удаление ионов NH_4^+ .

Если ионы NH_4^+ присутствуют, то перед обнаружением Na^+ и K^+ их необходимо удалить. Для этого помещают 10 капель раствора 2 в фарфоровый тигель или маленькую чашечку и выпаривают досуха, затем осадок прокалывают до полного удаления солей аммония (до прекращения выделения белого дыма). К полученному остатку добавляют несколько капель воды и CH_3COOH . Получают раствор 3.

Раствор 3

Ионы Na^+ , K^+

В растворе 3 обнаруживают ионы Na^+ и K^+ .

4. Отделение ионов Pb^{2+} .

Осадок 1 помещают в фарфоровую чашку, обрабатывают небольшим количеством горячей воды и нагревают почти до кипения. Горячую смесь центрифугируют. В раствор переходит Pb^{2+} .

Осадок 3

AgCl , Hg_2Cl_2 , PbSO_4 , BaSO_4 , SrSO_4

Раствор 4

Ионы Pb^{2+}

В растворе 2 обнаруживают ионы Pb^{2+} .

5. Удаление PbSO_4 из осадка 3.

К осадку 3 добавляют несколько капель 30%-ного раствора ацетата аммония и нагревают почти до кипения. Осадок отделяют центрифугированием.

Осадок 4

AgCl , Hg_2Cl_2 , BaSO_4 , SrSO_4

Раствор 5

$(\text{CH}_3\text{COO})_2\text{Pb}$, PbSO_4

6. Обнаружение ионов $[\text{Hg}_2]^{2+}$ и отделение ионов Ag^+ .

Осадок 4 обрабатывают концентрированным водным раствором аммиака и хорошо перемешивают. В присутствии ионов $[\text{Hg}_2]^{2+}$ осадок моментально чернеет.

7. Отделение $\text{Hg} + \text{HgNH}_2\text{Cl}_2$.

Осадок 5 обрабатывают при нагревании царской водкой (смесь 1 капли бн раствора HNO_3 с 3 каплями концентрированной HCl). При этом ртуть переходит в раствор в виде Hg^{2+} . Избыток кислот удаляется выпариванием. Осадок отделяют центрифугированием.

Осадок 6
BaSO₄, SrSO₄

Раствор 7
Ионы Hg²⁺

В растворе 7 подтверждают наличие ионов Hg²⁺ действием SnCl₂ или KI.

8. Перевод BaSO₄, SrSO₄ в BaCO₃, SrCO₃.

Осадок 6 помещают в фарфоровую чашку или тигель, добавляют 20 капель насыщенного раствора Na₂CO₃ и кипятят несколько минут на водяной бане, время от времени хорошо перемешивая. Раствор с осадком центрифугируют, центрифугат отбрасывают, а осадок снова обрабатывают раствором Na₂CO₃. Повторив эту операцию 2-3 раза, осадок тщательно (2 раза) промывают горячей дистиллированной водой (для удаления ионов SO₄²⁻) и отделяют центрифугированием.

Осадок 7
BaCO₃, SrCO₃

Раствор 8
(не исследуют)

Осадок 7 растворяют при нагревании в 3-5 каплях 2н раствора CH₃COOH. Если полного растворения осадка в CH₃COOH не происходит, то нерастворившийся остаток (часть BaSO₄) центрифугируют и отбрасывают, поскольку в раствор переходит вполне достаточное для обнаружения количество Ba²⁺.

В растворе, полученном после растворения осадка в CH₃COOH, обнаруживают ионы Ba²⁺ и Sr²⁺.

9. Обнаружение ионов Ba²⁺.

Сначала действием K₂CrO₄ (или K₂Cr₂O₇) обнаруживают Ba²⁺. Для этого к капле анализируемого раствора прибавляют по капле растворов CH₃COONa и K₂Cr₂O₇. Образование желтого осадка BaCrO₄ указывает на присутствие иона Ba²⁺.

Если ионы Ba²⁺ обнаружены, их следует удалить из раствора, поскольку они мешают обнаружению Sr²⁺. С этой целью ко всему

раствору прибавляют CH_3COONa (до $\text{pH} = 4-5$). Затем добавляют по каплям $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ до тех пор, пока жидкость над осадком не окрасится в оранжево-желтый цвет. Появление окраски свидетельствует об избытке ионов $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$ в растворе и, следовательно, о полноте осаждения ионов Ba^{2+} .

Осадок 8

BaCrO_4 отбрасывают

Раствор 9

ионы Sr^{2+}

Раствор 9 исследуют на присутствие ионов Sr^{2+} .

10. Обнаружение ионов Sr^{2+} .

Для обнаружения ионов Sr^{2+} необходимо, прежде всего, отделить $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$. Для этого раствор 9 нагревают почти до кипения, добавляют по каплям бн водный раствор аммиака до щелочной реакции. При этом оранжевая окраска раствора переходит в желтую. Затем к горячему раствору приливают 3-4 капли раствора гидрофосфата аммония, снова нагревают почти до кипения, перемешивают, центрифугируют. Остаток фосфата стронция $\text{Sr}_3(\text{PO}_4)_2$ промывают теплой водой до тех пор, пока промывные воды не станут бесцветными.

Осадок $\text{Sr}_3(\text{PO}_4)_2$ растворяют в 2н растворе CH_3COOH . К 1-2 каплям полученного раствора прибавляют 2-3 капли раствора $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$, раствор нагревают. В присутствии ионов Sr^{2+} выпадает белый осадок SrSO_4 .

Вопросы для самоконтроля:

1. Перечислите особенности систематического метода анализа.
2. Сущность дробного анализа. Где используется?
3. Какие реагенты называются групповыми? Назовите групповые реагенты для I-III аналитических групп катионов.

Лабораторная работа №5

ЧЕТВЕРТАЯ АНАЛИТИЧЕСКАЯ ГРУППА КАТИОНОВ

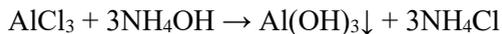
Цель работы: 1. Знакомство с реакциями, использующимися для обнаружения и разделения катионов $Zn(II)$, $Al(III)$, $Cr(III)$, $Sn(II, IV)$, $As(III, V)$.

2. Получение навыка классификации осадков.

К этой группе относятся катионы **Zn (II)**, **Al (III)**, **Cr (III)**, **Sn (II, IV)**, **As (III, V)**. Групповым реагентом для них является едкая щелочь (в избытке). Все катионы образуют амфотерные гидроксиды, растворимые в избытке щелочи.

Частные реакции катиона Al^{3+}

1. **АММИАК** NH_4OH осаждает катионы Al^{3+} в виде белого студенистого осадка $Al(OH)_3$:



Условия протекания реакции: присутствие солей аммония; если алюминий присутствует в растворе в виде алюмината, то его нужно предварительно разрушить минеральной кислотой.

Проведение опыта: к 3 каплям раствора соли алюминия прибавить 3 капли раствора NH_4OH и кристаллик NH_4Cl . Выпадает белый студенистый осадок.

2. **АЛЮМИНОН** образует с катионами Al^{3+} внутрикомплексное соединение красного цвета.

Условия протекания реакции: pH 8,5-9,5; проведению реакции мешают катионы железа (III), висмута (III), меди (II).

Проведение опыта: 5 капель испытуемого раствора, 3 капли 2н CH_3COOH и 5 капель алюминона. Пробирку со смесью нагреть на водяной

бане, раствор перемешать, добавить аммиак до щелочной реакции, а потом 2н раствор Na_2CO_3 . Наблюдается образование красного осадка или покраснение раствора (при его малой концентрации).

3. **АЛИЗАРИН** образует с гидроксидом алюминия труднорастворимое соединение красного цвета, называемое «алюминиевым лаком».

Условия протекания реакции: аммиачная среда; определению мешают ионы хрома (III, VI), цинка (II), олова (II), железа (III).

Проведение опыта: на фильтровальную бумагу нанести 2 капли AlCl_3 и поддержать полоску 1-2 минуты над склянкой с концентрированным аммиаком. При этом образуется гидроксид алюминия. На полученное влажное пятно поместить каплю спиртового раствора ализарина и снова поддержать полоску в парах аммиака. При этом ализарин окрашивается в красно-фиолетовый цвет, т.к. образуется ализаринат аммония. Для разрушения этой мешающей окраски бумага осторожно подсушивается над пламенем горелки или плиткой. Окраска бумаги становится бледно-желтой, а пятно ализаринового лака приобретает розово-красный цвет.

4. **8-ОКСИХИНОЛИН** с солями алюминия образует зеленовато-желтый кристаллический осадок оксихинолина алюминия.

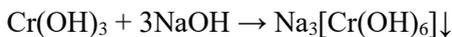
Условия протекания реакции: рН = 5, присутствие ацетатного буфера.

Проведение опыта: 1 капля раствора соли алюминия, 3 капли CH_3COONa , 2-3 капли 8-оксихинолина. Образующийся осадок растворим в минеральных кислотах.

Частные реакции катиона Cr^{3+}

1. **АММИАК NH_4OH** образует с катионами Cr^{3+} осадок гидроксида хрома серо-зеленого цвета.

2. **ГИДРОКСИД НАТРИЯ** дает с Cr^{3+} осадок гидроксида хрома, растворяющийся в избытке щелочи с образованием ярко-зеленого комплексного соединения:



При нагревании идет процесс гидролиза с образованием гидроксида хрома.

Проведение опыта: к 3-4 каплям соли хрома добавляют NaOH (по каплям до образования осадка). К осадку добавляют избыток щелочи до его исчезновения. Полученный раствор нагревают и вновь наблюдают образование гидроксида хрома.

3. **РЕАКЦИИ ОКИСЛЕНИЯ КАТИОНА Cr^{3+}** приводят к образованию в щелочной среде аниона CrO_4^{2-} :



Условия протекания реакции: щелочная среда, после образования Na_2CrO_4 действием дополнительного количества перекиси в кислой среде можно добиться образования кислоты H_2CrO_6 .

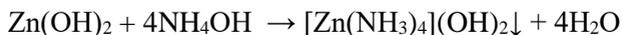
Проведение опыта: 4 капли раствора соли хрома (III), 3 капли H_2O_2 , 4 капли NaOH. Нагреть смесь 3-4 минуты. В присутствии CrO_4^{2-} раствор над осадком окрасится в желтый цвет. Отделить после охлаждения фильтрат от осадка и к фильтрату добавить HNO_3 до появления оранжевой окраски, прилить 6-8 капель смеси эфира с изоамиловым спиртом и 2-3 капли H_2O_2 . Смесь перемешать. Появление интенсивно синей окраски верхнего слоя указывает на образование надхромовой кислоты $\text{H}_2\text{CrO}_6(\text{CrO}_5)$.

В качестве окислителей может также использоваться KMnO_4 или $(\text{NH}_4)_2\text{S}_2\text{O}_8$ в кислой среде.

Примечание: реакция образования перекиси хрома CrO_5 очень чувствительна и селективна (позволяет открыть катион Cr^{3+} в присутствии катионов всех аналитических групп).

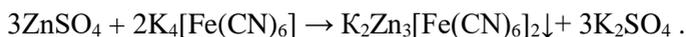
Частные реакции катиона Zn^{2+}

1. АММИАК NH_4OH с катионами Zn^{2+} образует белый осадок гидроксида $Zn(OH)_2$, растворимый в избытке аммиака с образованием комплексного соединения:



Гидроксид цинка обладает довольно высокой растворимостью, повышающейся в присутствии солей аммония.

2. ГЕКСАЦИАНОФЕРАТ (II) КАЛИЯ $K_4[Fe(CN)_6]$ образует с катионами Zn^{2+} белый осадок двойной соли:



Реакция позволяет отличить Zn^{2+} от Al^{3+} , не образующего осадок.

3. ДИТИЗОН (раствор в $CHCl_3$ или CCl_4) образует с катионом Zn^{2+} соединение красного цвета.

Условия протекания реакции: щелочная среда, возможность открытия в присутствии других катионов (окрашивание только слоя растворителя еще не говорит о присутствии в растворе соли Zn^{2+}).

Проведение опыта: 2 капли соли цинка, 5 капель 2н раствора NaOH, 2-3 капли дитизона. При наличии Zn^{2+} водный раствор приобретает розовую или красную окраску. При отсутствии цинка можно наблюдать появление желтой окраски, вызванной образованием дитизоната натрия.

Частные реакции катиона Sn^{2+}

1. ВОССТАНОВЛЕНИЕ КАТИОНОМ Sn (II) СОЛЕЙ ВИСМУТА И РТУТИ (II).

К растворам соли олова (II) добавляют 6 капель 2н NaOH (если осадок не растворился окончательно, отделить его) и соль висмута или ртути.

При наличии в растворе катиона Sn(II) выпадает черный осадок висмута или ртути. Если в растворе присутствуют катионы сурьмы (III), то определение проводят в присутствии анилина. На полоску фильтровальной бумаги нанести соль висмута, высушить, поместить туда же каплю исследуемого раствора и затем каплю анилина $C_6H_5NH_2$.

При наличии в растворе катиона Sn^{2+} через некоторое время на бумаге появится черное пятно. Этой реакцией можно пользоваться и в присутствии катионов других аналитических групп.

Частные реакции катиона Sn (IV)

1. **МЕТАЛЛИЧЕСКИЙ МАГНИЙ И МЕТАЛЛИЧЕСКОЕ ЖЕЛЕЗО** восстанавливают Sn^{4+} до Sn^{2+} .

Проведение опыта: нагреть 5 капель $SnCl_4$ с 2 каплями конц. HCl и стружкой металла. Добавить к полученному раствору 8 капель 2N NaOH, отделить осадок. Центрифугат перенести в пробирку и добавить 2 капли раствора нитрата висмута. При наличии в растворе Sn (IV) (а потом Sn (II)) выпадает черный осадок висмута.

Вопросы для самоконтроля:

1. На чем основана классификация катионов в кислотно-основном методе анализа?
2. Какие реакции называют селективными? Приведите примеры.
3. Перечислите селективные реагенты, которые используют для обнаружения ионов Fe^{2+} и Fe^{3+} ?

Лабораторная работа №6
ПЯТАЯ АНАЛИТИЧЕСКАЯ ГРУППА КАТИОНОВ

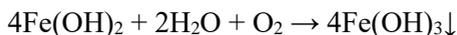
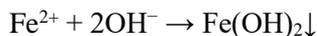
Цель работы: 1. Знакомство с реакциями, используемыми для обнаружения и разделения катионов Fe^{2+} , Fe^{3+} , Mn^{2+} , Mg^{3+} , Bi^{3+} , Sb^{3+} , Sb^{5+} .

2. Исследование влияния кислот и щелочей на продукты реакции.

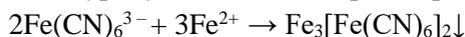
К этой группе относятся катионы Fe^{2+} , Fe^{3+} , Mn^{2+} , Mg^{3+} , Bi^{3+} , Sb^{3+} , Sb^{5+} . Гидроксиды этих элементов не обладают амфотерностью и не растворяются в избытке щелочи.

Частные реакции катиона Fe^{2+}

1. **ЩЕЛОЧИ** осаждают катион Fe^{2+} в виде гидроксида $Fe(OH)_2$ белого цвета, приобретающего на воздухе серо-зеленый цвет:



2. **ГЕКСАЦИАНОФЕРАТ (III) КАЛИЯ $K_3[Fe(CN)_6]$** образует с катионами синий осадок турнбулевой сини, не растворимый в кислотах:



Условия протекания реакции: $pH = 3$; отсутствие OH^- -ионов, вызывающих разложение реагента; реакция селективна в рамках своей группы.

Проведение опыта: 3 капли раствора соли железа (II) смешивают с 5 каплями H_2O и 2 каплями реагента. Наблюдают образование осадка. Проверьте его отношение к кислотам и щелочам.

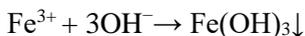
3. **ДИМЕТИЛГЛИОКСИМ (реагент Чугаева)** образует с катионами Fe^{2+} внутрикомплексное соединение карминно-красного цвета.

Условия протекания реакции: $pH = 9$; мешающее действие оказывают катионы марганца и никеля.

Проведение опыта: на предметное стекло поместить каплю анализируемого раствора, каплю реактива Чугаева и аммиака. В присутствии катиона Fe^{2+} раствор окрашивается в карминно-красный цвет.

Частные реакции катиона Fe^{3+}

1. **ЩЕЛОЧИ** образуют с катионами красно – бурые осадок $Fe(OH)_3$, не растворимый в избытке щелочи (отличие от гидроксидов хрома и алюминия):



Проведение опыта: $pH > 7$; 3 капли раствора соли разбавляют 3 каплями дистиллированной воды и добавляют 3 капли щелочи.

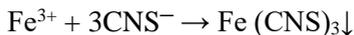
Исследуйте отношение осадка к HCl и хлориду аммония.

2. **ГЕКСАЦИАНОФЕРАТ (III) КАЛИЯ $K_4[Fe(CN)_6]$** образует с катионами железа (III) темно-синий осадок берлинской лазури.

Условия протекания реакции: $pH < 3$, отсутствие избытка реагента, который может привести к образованию растворимой формы берлинской лазури.

Проведение опыта: смешивают 2 капли соли железа (III), 3 капли дистиллированной воды, 1 каплю HCl , 2 капли реагента. Образуется синий осадок или наблюдается окрашивание (при малой концентрации соли железа).

3. **РОДАНИД АММОНИЯ NH_4CNS** образует с катионами Fe^{3+} кроваво-красное соединение (роданид железа):



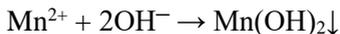
Условия проведения реакции: $pH < 3$; использование концентрированных растворов роданида.

Проведение опыта: 3 капли раствора соли железа добавляют к 2 каплям раствора роданида.

Частные реакции катиона Mn^{2+}

Растворы солей марганца имеют бледно-розовую окраску.

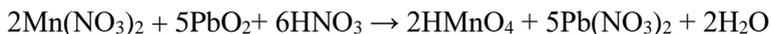
1. **ЩЕЛОЧИ** осаждают катионы Mn^{2+} с образованием белого осадка гидроксида, растворимого в кислотах и не растворяющегося в щелочах:



Условия протекания реакции: $pH = 9-10$, контакт осадка с кислородом воздуха вызывает его потемнение (переход катиона Mn^{2+} в Mn^{4+}).

Проведение опыта: смешать 3 капли раствора соли, 3 капли H_2O , 4 капли щелочи. Наблюдайте отношение осадка к кислотам и щелочам.

2. **ОКИСЛЕНИЕ** Mn^{2+} в анион MnO_4^- диоксидом свинца PbO_2 и персульфатом аммония:



Условия протекания реакции: $pH < 2$; хлориды марганца не подходят для проведения реакции, PbO_2 не должен иметь примесей Mn^{2+} , слабое нагревание способствует протеканию реакции вправо.

Проведение опыта: в пробирку помещается PbO_2 , 5 капель HNO_3 , все нагревается (показателем чистоты PbO_2 является отсутствие розовой окраски). В пробирку добавляют несколько капель разбавленного раствора Mn^{2+} . Перемешивают. Наблюдают появление характерной окраски перманганат-иона. Реакция перевода Mn^{2+} в MnO_4^- селективна (позволяет открыть катион Mn^{2+} в присутствии катионов всех аналитических групп).

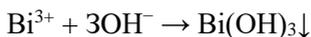
Частные реакции катиона Bi^{3+}

1. **ГИДРОЛИЗ** – одна из самых важных реакций на висмут:



Образовавшаяся соль неустойчива, отщепляет молекулу H_2O , образуя хлорид висмута $BiOCl$.

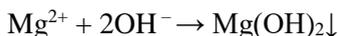
2. **ЩЕЛОЧИ** образуют с катионом Bi^{3+} белый осадок гидроксида висмута $\text{Bi}(\text{OH})_3$ растворимый в кислотах, но не растворимый в щелочах:



3. **СТАННИТЫ** восстанавливают висмут до металлического состояния (см. Частные реакции катиона Sn^{2+}).

Частные реакции катиона Mg^{2+}

1. **ЩЕЛОЧИ** образуют с ионами магния белый осадок, растворимый в кислотах и солях аммония:



2. **ГИДРОФОСФАТ НАТРИЯ** Na_2HPO_4 дает с Mg^{2+} в присутствии аммиака и хлорида аммония белый кристаллический осадок фосфата магния-аммония:

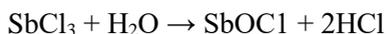


Условия протекания реакции: $\text{pH} = 8$; избыток мешает образованию осадка; катионы всех аналитических групп, кроме первой, могут мешать реакции.

Проведение опыта: смешать 3 капли раствора соли магния, 4 капли 2н HCl и 3 капли гидрофосфата натрия. После этого к раствору по каплям добавить 2н аммиак до образования белого осадка MgNH_4PO_4 .

Частные реакции катиона Sb^{3+}

1. **ГИДРОЛИЗ**. Соли сурьмы (III) гидролизуются даже в достаточно кислых средах.



Гидролизу сурьмы препятствует связывание ее винной кислотой (это отличает сурьму от висмута, т.к. последний гидролизуетея и в присутствии винной кислоты).

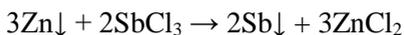
2. ТИОСУЛЬФАТ НАТРИЯ $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ дает с катионами Sb^{3+} красный осадок серооксида сурьмы (III):



Условия протекания реакции: избыток серной кислоты разлагает реактив; реакцию про водят при нагревании; катионы Bi^{3+} , Cu^{2+} , Hg^{2+} и др., образующие труднорастворимые сульфиды, мешают проведению реакции.

Проведение опыта: 2 капли раствора сурьмы (III), 5-6 капель воды, кристаллик тиосульфата, нагревание. Наблюдайте образование осадка.

3. ВОССТАНОВЛЕНИЕ Sb^{3+} до металлической сурьмы можно произвести металлами, стоящими в ряду напряжений левее сурьмы:



Условия протекания реакции: $\text{pH} = 1-2$, отсутствие сильных окислителей; почернение металла наблюдается через 2-3 минуты.

Проведение опыта: на зачищенную металлическую пластинку наносят каплю раствора, подкисленную HCl . Наблюдают за изменениями.

Частные реакции катиона Sb^{5+}

1. ГИДРОЛИЗ. При разбавлении растворов солей сурьмы (V) водой образуется осадок белого цвета, растворимый в соляной кислоте.

2. ЩЕЛОЧИ и АММИАК дают с Sb (V) белый осадок метасурьмяной кислоты:



3. МЕТАЛЛЫ цинк, олово, магний, железо действуют так же, как в случае с сурьмой (III).

Вопросы для самоконтроля:

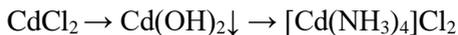
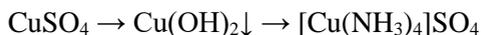
1. Какими внешними эффектами может сопровождаться химическая реакция?
2. Классификация методов анализа по массе вещества, взятого для анализа.
3. Продуктом взаимодействия каких компонентов является труднорастворимое соединение красного цвета, называемое «алюминиевым лаком»?

Лабораторная работа №7
ШЕСТАЯ АНАЛИТИЧЕСКАЯ ГРУППА

Цель работы: знакомство с реакциями, использующимися для обнаружения и разделения катионов Cu^{2+} , Hg^{2+} , Co^{2+} , Cd^{2+} , Ni^{2+} .

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

Групповым реагентом на эти катионы является гидроксид аммония (NH_4OH), взятый в избытке. Все названные катионы в первый момент образуют с аммиаком нерастворимые гидроксиды, а при добавлении избытка его растворимые комплексные соединения (аммиакаты):



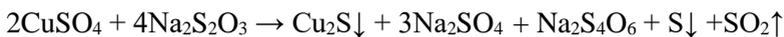
Образование аммиаката ртути (II) и кобальта происходит при нагревании и добавлении к смеси солей хлорида аммония. Растворы аммиакатов довольно устойчивы (за исключением аммиакатов кобальта).

Частные реакции катиона Cu^{2+}

1. **АММИАК**, взятый в некотором избытке, дает с Cu^{2+} аммиакат меди, имеющий сине-фиолетовую окраску.

Проведение опыта: в фарфоровую чашку поместить 5 капель раствора соли меди, осторожно выпарить досуха, охладить и на периферийную часть пятна нанести каплю концентрированного раствора аммиака. Наблюдайте появление интенсивной сине-фиолетовой окраски.

2. ТИОСУЛЬФАТ НАТРИЯ $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ образует с катионами Cu^{2+} темно-бурый осадок сульфида меди (I) Cu_2S :



Условия протекания реакции: присутствие серной кислоты, нагревание; отсутствие азотной кислоты, окисляющей тиосульфат; избыток тиосульфата.

Проведение опыта: 3 капли соли меди, 5 капель H_2O , 3 капли серной кислоты и 3 кристаллика тиосульфата. Сначала наблюдается обесцвечивание раствора, потом, при перемешивании и нагревании, образуется бурый осадок сульфида меди (I). Эта реакция может быть использована для отделения меди от кадмия (в кислой среде он не осаждается тиосульфатом) и ртути (сульфид меди растворяется в азотной кислоте, а сульфид ртути нет).

3. МЕТАЛЛЫ (АЛЮМИНИЙ, ЖЕЛЕЗО, ЦИНК) восстанавливают катион Cu^{2+} до свободного металла.

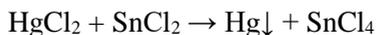
Условия протекания реакции: $\text{pH} = 1-2$, отсутствие азотной кислоты.

Проведение опыта: на обезжиренную и зачищенную металлическую пластинку нанести каплю раствора соли меди, подкисленного серной кислотой. Через некоторое время появится пятно меди.

Частные реакции катиона Hg^{2+}

1. ТИОСУЛЬФАТ НАТРИЯ $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ и СЕРОВОДОРОД H_2S в кислой среде при нагревании образуют с солями Hg^{2+} черный сульфид HgS , не растворяющийся в разбавленной азотной кислоте.

2. ХЛОРИД ОЛОВА (II) восстанавливает катион Hg^{2+} до металлической ртути:



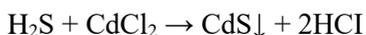
Условия протекания реакции: $\text{pH} = 5$, свежеприготовленный раствор хлорида олова, отсутствие сильных окислителей.

Проведение опыта: к 3 каплям раствора хлорида олова добавить 2 капли хлорида ртути. Образуется белый осадок каломели Hg_2Cl_2 , который в избытке реактива сереет, восстанавливаясь до металлической ртути.

3. ВОССТАНОВЛЕНИЕ МЕДЬЮ. Протеканию этой реакции мешают катионы Ag^+ , Bi^{3+} , $[\text{Hg}]^{2+}$, Sb^{3+} .

Частные реакции катиона Cd^{2+}

1. СЕРОВОДОРОД с катионами кадмия дает желтый осадок сульфида:



Условия протекания реакции: уксуснокислая среда, отсутствие окислителей.

2. ТИОМОЧЕВИНА образует с солями кадмия легкорастворимые комплексные соли.



Полученные комплексные соединения легко разлагаются сероводородом даже при избытке тиомочевин.

Проведение опыта: 4 капли соли кадмия, 4 кристаллика тиомочевин перемешать, дать постоять 2-3 минуты, а затем добавить сероводородной воды. Наблюдать образование желто-оранжевого осадка. Эта реакция позволяет открывать Cd^{2+} в присутствии ионов Cu^{2+} , образующих прочный комплекс с тиомочевин.

Частные реакции катиона Co^{2+}

Соли кобальта окрашены в растворах в розово-фиолетовый цвет.

1. РОДАНИД образует с катионами кобальта комплексную соль красивого сине-голубого цвета:



Условия протекания реакции: большой избыток роданида; присутствие изоамилового спирта, поскольку в водном растворе комплексный ион неустойчив; сильное мешающее действие катиона железа (III).

Проведение опыта: 3 капли раствора соли кобальта (II), 10 капель смеси эфира с изоамиловым спиртом и 6-7 капель роданида тщательно взболтать. Кольцо растворителя окрашивается в синий цвет.

2. РЕАКТИВ ИЛЬИНСКОГО (α -нитрозо- β -нафтол) окисляет Co (II) до Co (III) с одновременным образованием осадка красно-бурого цвета.

Условия протекания реакции: уксуснокислая среда, нагревание. Сильное мешающее действие оказывает катион железа (III).

Проведение опыта: 3 капли раствора соли кобальта (II), 2 капли уксусной кислоты, 3 капли реактива Ильинского. Все нагреть, наблюдать появление осадка.

3. НИТРИТ КАЛИЯ KNO_2 с солью Co^{2+} образует желтый осадок комплексной соли $K_3[Co(NO_2)_6]$.

Условия протекания реакции: достаточная концентрация соли кобальта, подкисление раствора уксусной кислотой. Реакция может использоваться для разделения кобальта и никеля.

Частные реакции катиона Ni^{2+}

1. РЕАКТИВ ЧУГАЕВА (диметилглиоксим) образует с ионами никеля характерный ало-красный осадок внутрикомплексной соли: $Ni(C_4H_7N_2O_2)_2$.

Условия протекания реакции: pH = 6-9, отсутствие Fe (II), Cu (II), Co (II).

Проведение опыта: 2 капли раствора соли никеля, 2 капли конц. раствора аммиака, 2 капли диметилглиоксима. Наблюдайте появление осадка.

2. ГИДРОФОСФАТ НАТРИЯ Na_2HPO_4 образует зеленый осадок $\text{Ni}_3(\text{PO}_4)_2$, растворимый в кислотах, аммиаке, но не растворимый в едких щелочах.

Вопросы для самоконтроля:

1. Классификация методов анализа по массе вещества, взятого для анализа.
2. Что называют пределом обнаружения?
3. Для обнаружения каких ионов используют диметилглиоксим?

Лабораторная работа №8

АНАЛИЗ СМЕСИ КАТИОНОВ IV-VI АНАЛИТИЧЕСКИХ ГРУПП

Анализ начинают с предварительных наблюдений и испытаний. По цвету раствора можно сделать вывод о наличии или отсутствии катионов Cr^{3+} , Fe^{3+} , Cu^{2+} , Ni^{2+} , Co^{2+} .

Низкое значение рН раствора может быть обусловлено присутствием сильно гидролизующихся солей висмута, ртути, железа. Если анализируемый раствор имеет щелочную реакцию, могут присутствовать окрашенные аммиакаты.

1. Предварительные испытания

В отдельных порциях раствора открывают **Fe (II и III)** с помощью реакции образования турнбулевой сини и бердинской лазури. Fe (III) Можно обнаружить также с помощью реакции с роданидом (красно-красное окрашивание).

Ион **Mn²⁺** обнаруживают, окисляя его до MnO_4^- (в среде HNO_3 сухим NaBiO_3). Признак присутствия – малиновая окраска.

Ион **Ni²⁺** обнаруживают, добавляя к 1-2 каплям анализируемого раствора 2-3 капли винной кислоты, 2 капли раствора диметилглиоксима (в спирте) и NH_3 до запаха. В присутствии **Ni²⁺**

образуется ало-красный осадок. Мешает ион Fe^{2+} , его окисляют до Fe^{3+} , нагревая с HNO_3 .

Для обнаружения Cr^{3+} к 3-4 каплям анализируемого раствора добавляют 3-5 капель 30%-ного раствора CH_3COOH , 3-5 капель раствора CH_3COONa , 12-15 капель 5%-ного раствора ЭДТА и нагревают. В присутствии Cr^{3+} появляется фиолетовая окраска.

2. Систематический анализ смеси катионов IV-VI аналитических групп проводится аналогично схеме анализа I-III аналитических групп.

Вопросы для самоконтроля:

1. В чем сущность «сухого» и «мокрого» способов выполнения аналитических реакций?
2. Какие реакции называют селективными? Приведите примеры.
3. Катионы какой аналитической группы осаждает раствор едкой щелочи?

Лабораторная работа №9 **АНАЛИЗ АНИОНОВ**

Цель работы: знакомство с реакциями, используемыми для обнаружения и разделения анионов трех аналитических групп.

Анализ анионов так же, как и анализ катионов, требует разработки определенного подхода. В основу классификации анионов может быть положено различие в окислительно-восстановительных свойствах; в отношении к ионам Ag^+ , Ba^{2+} , Ca^{2+} ; в способности образовывать газообразные вещества при действии кислот и т.д. Далее мы будем пользоваться классификацией анионов, основанной на различной растворимости солей бария и серебра.

1. Анионы, образующие осадок с ионами Ba^{2+} :

SO_4^{2-} , SO_3^{2-} , $\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$, CO_3^{2-} , PO_4^{3-} , AsO_3^{3-} , AsO_4^{3-} , BO_2^- , F^- , SiO_3^{2-} ;

2. Анионы, образующие осадок с Ag^+ :

Cl^- , Br^- , I^- , S^{2-} , NCS^- , IO_3^- ;

3. Анионы, не дающие осадка с ионами Ba^{2+} и Ag^+ :

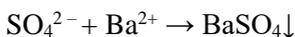
NO_3^- , NO_2^- , CH_3COO^- , ClO_3^- .

Ниже будут описаны способы обнаружения и разделения не всех, а ряда из перечисленных выше анионов.

ПЕРВАЯ ГРУППА АНИОНОВ

Частные реакции аниона SO_4^{2-}

1. **ХЛОРИД БАРИЯ** $BaCl_2$ образует белый осадок, практически нерастворимый в кислотах:



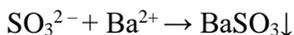
Можно открывать SO_4^{2-} в присутствии всех анионов, кроме $S_2O_3^{2-}$ и смеси $S_2O_3^{2-}$ и S^{2-} . В последнем случае при подкислении образуется белый осадок серы.

При анализе смеси анионы SO_4^{2-} осаждают раствором $Sr(NO_3)_2$.

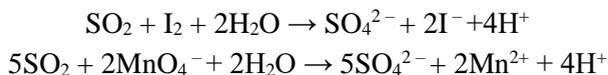
Проведение опыта: смешать 2-3 капли исследуемого раствора, 1-2 капли 2М HCl, 1-2 капли $BaCl_2$. Наблюдать образование осадка, проверить его растворимость в кислотах, комплексоне III.

Частные реакции анионов SO_3^{2-}

1. **ХЛОРИД БАРИЯ** $BaCl_2$ образует белый осадок, растворимый в кислотах:



2. **МИНЕРАЛЬНЫЕ КИСЛОТЫ** разлагают и растворимые, и не растворимые в воде сульфиты с выделением SO_2 (запах горящей серы). Оксид серы (IV) является восстановителем и обесцвечивает растворы $KMnO_4$ и I_2 :

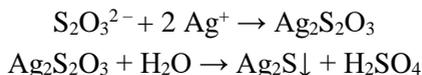


Мешают обнаружению $S_2O_3^{2-}$ и S^{2-} .

Проведение опыта: смешать 2-3 капли исследуемого раствора, 2-3 капли 1М раствора H_2SO_4 и 1-2 капли разбавленного раствора $KMnO_4$, нагреть. Наблюдать исчезновение окраски.

Частные реакции анионов $S_2O_3^{2-}$

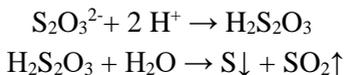
1. **НИТРАТ СЕРЕБРА** $AgNO_3$ образует с ионом $S_2O_3^{2-}$ белый осадок $Ag_2S_2O_3$, быстро переходящий в Ag_2S (черный). Нагревание ускоряет процесс.



Проведение опыта: 2-3 капли раствора, содержащего $S_2O_3^{2-}$, смешать с 3-5 каплями $AgNO_3$ (взять в избытке); нагреть, перемешать. Наблюдать образование белого осадка, желтеющего, буряющего, чернеющего.

Проверить растворимость его в разбавленной HNO_3 .

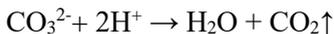
2. **КИСЛОТЫ** разлагают тиосульфаты с образованием серы:



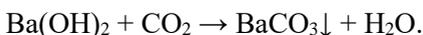
Можно обнаружить $S_2O_3^{2-}$ в присутствии всех анионов. Не должны присутствовать одновременно SO_3^{2-} и S^{2-} .

Частные реакции анионов CO_3^{2-}

1. **КИСЛОТЫ** разлагают карбонаты с выделением CO_2 :



CO_2 обнаруживают по помутнению известковой или баритовой воды:



Мешают определению ионы SO_3^{2-} и $\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$. Их предварительно окисляют H_2O_2 при нагревании до SO_4^{2-} .

Проведение опыта: используют либо пробирку с газоотводной трубкой, либо специальный двухколенный сосуд.

Частные реакции анионов PO_4^{3-}

1. МАГНЕЗИАЛЬНАЯ СМЕСЬ (MgCl_2 , NH_4Cl , NH_3) с фосфат-ионами образует белый кристаллический осадок $\text{MgNH}_4\text{PO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, растворимый в HCl и CH_3COOH , но не растворимый в растворах NH_3 :



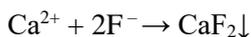
2. МОЛИБДЕНОВАЯ ЖИДКОСТЬ (раствор $(\text{NH}_4)_2\text{MoO}_4$ в HNO_3) образует с PO_4^{3-} желтый кристаллический осадок 12-молибдат -фосфат-аммония:



Проведение опыта: нагреть 1-2 капли исследуемого раствора, 5-6 капель молибденовой жидкости. Изучить отношение образовавшегося осадка к действию избытка реактива, щелочи, NH_3 .

Частные реакции анионов F^-

ХЛОРИД КАЛЬЦИЯ CaCl_2 образует с ионами F^- белый осадок CaF_2 , плохо растворимый в минеральных кислотах, не растворимый в CH_3COOH



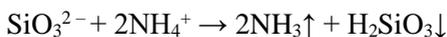
Мешают ионы PO_4^{3-} , CO_3^{2-} , $\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$ и SO_3^{2-} .

Проведение опыта: 2-3 капли раствора, 3-4 капли CaCl_2 . Наблюдать образование осадка.

Частные реакции анионов SiO_3^{2-}

1. **РАЗБАВЛЕННЫЕ КИСЛОТЫ** при медленном добавлении выделяют белый гель состава $n\text{SiO}_2 \cdot m\text{H}_2\text{O}$. Для полного осаждения кремниевых кислот раствор несколько раз выпаривают досуха с конц. HCl . При этом кремниевая кислота переходит в практически нерастворимое в кислотах состояние. Так можно открыть ион SiO_3^{2-} в присутствии всех анионов.

2. **СОЛИ АММОНИЯ** очень полно выделяют из растворов силикатов кремниевую кислоту:



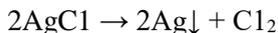
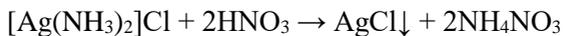
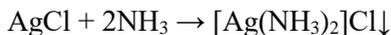
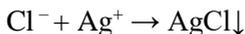
Не мешают другие анионы.

Проведение опыта: к 4-5 каплям раствора, содержащего силикаты-ионы, добавить 3 капли NH_4Cl , нагреть. Наблюдать образование белого студенистого осадка.

ВТОРАЯ ГРУППА АНИОНОВ

Частные реакции анионов Cl^-

1. **НИТРАТ СЕРЕБРА** с ионом Cl^- образует белый творожистый осадок AgCl , нерастворимый в HNO_3 , но растворимый в NH_3 , $(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$, KCN , $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$:

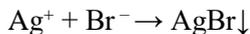


(осадок темнеет на свету)

Проведение опыта: 2-3 капли раствора Cl^- , 2-3 капли AgNO_3 . Наблюдать образование осадка. Проверить действие на него вышеперечисленных реагентов.

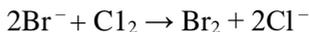
Частные реакции анионов Br⁻

1. **НИТРАТ СЕРЕБРА** образует с ионом Br⁻ бледно-желтый осадок, не растворимый в HNO₃, практически не растворимый в (NH₄)₂CO₃, малорастворимый в NH₃, хорошо растворимый в KCN и Na₂S₂O₃:

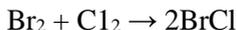


Проведение опыта: 2-3 капли исследуемого раствора, 2-3 капли раствора AgNO₃. Наблюдать образование осадка. Окраска зависит от размера частиц образовавшегося осадка. Часто осадок получается белого цвета.

2. **ХЛОРНАЯ ВОДА** окисляет Br⁻ до Br₂:



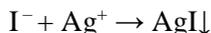
Наблюдается побурение раствора. При добавлении органического растворителя (CHCl₃, CCl₄) Br₂ окрашивает органический слой в оранжевый цвет. Избыток хлорной воды вызывает исчезновение бурой окраски:



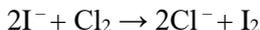
Проведение опыта: 1-2 капли раствора иона Br⁻, 2-3 капли 1M раствора H₂SO₄, 1-2 капли хлорной воды. Раствор буреет. Добавить несколько капель хлороформа (или CCl₄) и встряхнуть. Слой органического растворителя окрашивается в оранжевый цвет.

Частные реакций анионов I⁻

1. **НИТРАТ СЕРЕБРА** AgNO₃ образует с I⁻ желтый осадок AgI, не растворимый в HNO₃, NH₃, (NH₄)₂CO₃, но хорошо растворимый в KCN и Na₂S₂O₃:

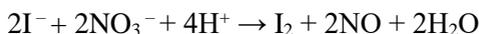


2. **ХЛОРНАЯ ВОДА** (водный раствор Cl_2) окисляет I^- до I_2 . При этом раствор буреет, а при введении крахмала синее. Органические растворители (CHCl_3 , CCl_4) экстрагируют I_2 , окрашиваясь в фиолетово-розовый цвет:



Добавление избытка хлорной воды приводит к исчезновению окраски, поскольку I_2 переходит в IO_3^- .

3. **НИТРАТ КАЛИЯ (НАТРИЯ)** в кислой среде окисляет I^- до I_2 :



Мешают определению: SO_3^{2-} , $\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$, S^{2-} .

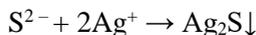
Проведение опыта:

1) на фильтровальную бумагу наносят по 1 капле растворов крахмала, 2М CH_3COOH , иодида и KNO_3 . Появляется синее пятно или кольцо;

2) на стеклянной пластинке 1-2 капли подкисленного раствора KI смешивают с каплей крахмала и с каплей раствора KNO_3 . Появляется синяя окраска.

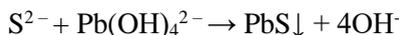
Частные реакции анионов S^{2-}

1. **НИТРАТ СЕРЕБРА $\text{Ag}(\text{NO})_3$** дает с S^{2-} черный осадок Ag_2S :

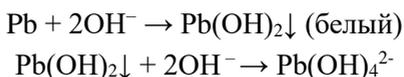


Проведение опыта: смешать 1-2 капли раствора, содержащего S^{2-} , 1-2 капли AgNO_3 . Наблюдать образование черного осадка. Изучить отношение осадка к NH_3 , $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ и KCN , HNO_3 .

2. **ИОН $\text{Pb}(\text{OH})_4^{2-}$** образует с S^{2-} – черный осадок:



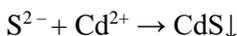
Раствор $\text{Pb}(\text{OH})_4^{2-}$ получают действием избытка NaOH на раствор соли свинца:



Проведение опыта: на фильтровальную бумагу наносят каплю раствора $\text{Pb}(\text{OH})_4^{2-}$ и на нее каплю раствора, содержащего S^{2-} . Пятно становится черным или темно-бурым.

3. **РАЗБАВЛЕННЫЕ КИСЛОТЫ** (H_2SO_4 или HCl) разлагают сульфиды с выделением H_2S , обнаруживаемого по резкому запаху.

4. **СОЛИ КАДМИЯ** образуют с ионом S^{2-} желтый осадок. Этой реакции не мешают все остальные анионы:

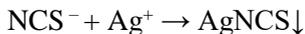


Осаждение CdS лучше вести малорастворимым CdCO_3 . В этом случае анион SO_3^{2-} остается в растворе.

Проведение опыта: смешать 1-2 капли раствора, содержащего S^{2-} и 2 капли раствора CdSO_4 , CdCl_2 или немного CdCO_3 . При использовании CdCO_3 белый осадок постепенно темнеет.

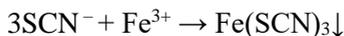
Частные реакции анионов NCS^-

1. **НИТРАТ СЕРЕБРА** образует с NCS^- белый осадок:



Проведение опыта: 2-3 капли раствора, содержащего анион NCS^- и 2-3 капли AgNO_3 . Изучить действие на образующийся осадок HNO_3 , $(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$, NH_3 .

2. **СОЛИ ЖЕЛЕЗА (III)** образуют с тиоцианат-ионом комплексы кроваво-красного цвета $\text{Fe}(\text{NCS})_n^{3-n}$ ($n = 1-6$). Образующиеся комплексы хорошо экстрагируют органические растворители (диэтиловый спирт, амиловый спирт).

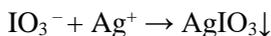


Мешают реакции все анионы, образующие с катионом Fe^{3+} комплексы ($\text{C}_2\text{O}_4^{2-}$, PO_4^{3-} , F^- , CH_3COO^-), винная, лимонная кислоты.

Проведение опыта: к 1-2 каплям раствора SCN^- добавить 1-2 капли 1М H_2SO_4 и 1-2 капли FeCl_3 . Если окраска раствора розовая – концентрация SCN^- мала.

Частные реакции анионов IO_3^-

1. **НИТРАТ СЕРЕБРА** AgNO_3 образует с ионом IO_3^- белый творожистый осадок:



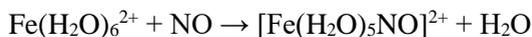
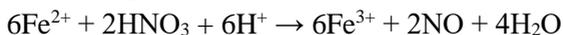
2. **ТИОСУЛЬФАТ НАТРИЯ** восстанавливает IO_3^- до I_2 .

Проведение опыта: 2-3 капли раствора IO_3^- , 1 капля 2М CH_3COOH , 1 капля крахмала, кристаллик $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$. Раствор синет.

ТРЕТЬЯ ГРУППА АНИОНОВ

Частные реакции аниона NO_3^-

1. **СУЛЬФАТ ЖЕЛЕЗА (II)** в присутствии концентрированной H_2SO_4 восстанавливает NO_3^- до NO , образующего с избытком Fe^{2+} комплексное соединение $[\text{Fe}(\text{H}_2\text{O})_5\text{NO}]^{2+}$ бурого цвета:



Мешают реакции анионы NO_2^- , I^- , Br^- .

Проведение опыта: на стеклянную пластинку помещают каплю раствора, содержащего нитрат-ионы, кристаллик FeSO_4 и осторожно каплю концентрированной H_2SO_4 . Стараются не перемешивать раствор. Вокруг кристаллика появляется бурое окрашивание.

2. **ДИФЕНИЛАМИН** окисляется HNO_3 в дифенилбензидин (синий цвет). Мешают реакции все сильные окислители (NO_2 , Cl^- , IO_3^- , MnO_4^- и др.).

Проведение опыта: на стеклянную пластинку помещают 2-3 капли раствора дифениламина в конц. H_2SO_4 и 1-2 капли раствора, содержащего NO_3^- -ионы. Появляется синяя окраска.

3. **БЕНЗИДИН и 8-ОКСИХИНОЛИН** в уксуснокислой среде (pH = 3) с ионом NO_3^- образуют соединение ярко-красного цвета. Может образоваться окрашенный осадок.

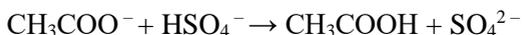
Мешает только I^- (при pH < 3).

Проведение опыта: 1 капля уксуснокислого раствора бензидина, 1 капля раствора, содержащего ионы NO_3^- , 2М раствор CH_3COOH до pH = 3, несколько капель этанольного или уксуснокислого раствора 8-оксихинолина и несколько капель раствора CH_3COONa до pH = 5-7. Наблюдать появление ярко-красной окраски или осадка.

Частные реакции анионов CH_3COO^-

1. **ТВЕРДЫЙ KHSO_4 (или NaHSO_4)** при растирании с твердыми ацетатами выделяет летучую CH_3COOH , которую можно обнаружить по запаху:

2.



Мешают анионы Cl^- , Br^- , I^- , SO_3^{2-} , $\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$.

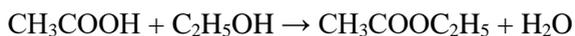
Проведение опыта: в маленькую ступку помещают сухой остаток, полученный от выпаривания раствора, содержащего CH_3COO^- , твердый KHSO_4 или NaHSO_4 , растирают. Появляется запах уксусной кислоты.

2. **ХЛОРИД ЖЕЛЕЗА (III)** образует с ацетат-ионом в нейтральной среде растворимое в воде комплексное соединение красно-бурого цвета $\text{Fe}_3(\text{OH})_2(\text{CH}_3\text{COO})_6^+$.

Проведение опыта: 1-2 капли раствора, содержащего CH_3COO^- , 2-3 капли FeCl_3 . Наблюдать появление красно-бурой окраски. Мешают реакции анионы, дающие с ионами Fe^{3+} малорастворимые соединения (PO_4^{3-} , S^{2-} и др.).

3. **ЭТАНОЛ** в присутствии концентрированной H_2SO_4 образует с CH_3COOH уксусно-этиловый эфир, обладающий характерным приятным запахом.

Мешают ионы Cl^- , Br^- , I^- , SO_3^{2-} , $\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$, S^{2-} , т.к. в их присутствии при действии конц. H_2SO_4 выделяются газы с резким запахом.



Проведение опыта: смешать несколько капель раствора, содержащего CH_3COO^- , 3-4 капли этанола, конц. H_2SO_4 , нагреть. Затем содержимое пробирки выливают в стакан с холодной водой. Появляется запах уксусноэтилового эфира.

Вопросы для самоконтроля:

1. На чем основана классификация анионов?
2. Какие реакции называют специфическими? Приведите примеры.
3. Для обнаружения каких ионов (катионов и анионов) используют 8-оксихинолин?

Лабораторная работа №10
АНАЛИЗ СМЕСИ АНИОНОВ

Цель работы: знакомство с реакциями, используемыми для обнаружения анионов и разделения их смеси.

Предварительные испытания

1) **Определение pH раствора:** в кислой среде ($\text{pH} < 2,0$) отсутствуют CO_3^{2-} , SO_3^{2-} , $\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$, NO_3^- , S^{2-} ; не могут одновременно присутствовать I^- и NO_2^- , NCS^- и IO_3^- , NO_2^- и ClO_3^- ; в щелочной среде не могут одновременно находиться IO_3^- и S^{2-} .

2) **Проба на совместное присутствие окислителей и восстановителей.**

а) 2-3 капли анализируемого раствора смешивают с 2М CH_3COOH до кислой реакции. При наличии в растворе пары $\text{NO}_2^- - \text{I}^-$ или $\text{IO}_3^- - \text{I}^-$ выделяется йод (обнаруживается по посинению раствора крахмала).

б) к 2-3 каплям раствора добавляют 2М раствор HCl до кислой реакции. Если есть $\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$ или смесь SO_3^{2-} и S^{2-} , раствор медленно мутнеет.

3) **Проба на присутствие анионов-окислителей.**

Смешать 3-4 капли исследуемого раствора с 2М H_2SO_4 до кислой реакции. Добавить несколько капель хлороформа (CHCl_3) и 1-2 капли KI , встряхнуть. В присутствии анионов-окислителей органический слой окрашивается в розово-фиолетовый цвет.

4) **Проба на присутствие анионов-восстановителей.**

2-3 капли анализируемого раствора смешивают с 1 каплей 2М раствора NaOH и 1-2 каплями разбавленного раствора KMnO_4 . Смесь нагревают на водяной бане. В присутствии анионов-восстановителей SO_3^{2-} , $\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$, I^- , SCN^- выпадает бурый осадок. После обнаружения этих ионов к отдельной порции анализируемого вещества добавляют 2М раствор H_2SO_4 и 1-2 капли раствора Cl_2 . В присутствии SO_3^{2-} и $\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$ бурая окраска йода исчезает.

5) Проба на выделение газов.

Анализируемый раствор нагреть с 1-2 каплями 2М H₂SO₄. В присутствии CO₃²⁻, S²⁻, SO₃²⁻, NO₃⁻, S₂O₃²⁻ выделяется газ:

CO₂ – бесцветный газ, без запаха (вызывает помутнение известковой воды);

SO₂ – бесцветный газ с характерным запахом горящей серы, также вызывающий помутнение известковой воды;

H₂S – газ, с характерным запахом, вызывающий почернение свинцовой бумаги;

NO₂ – бурый газ с резким запахом.

6) Проба на присутствие анионов первой группы.

Анализируемый раствор (pH = 7-9) смешивают с 1-3 каплями BaCl₂. В присутствии анионов 1 группы образуется осадок. ПОМНИТЬ: F⁻, S₂O₃²⁻ – осаждаются BaCl₂ только из весьма концентрированных растворов.

7) Проба на присутствие анионов второй группы.

2-3 капли анализируемого раствора смешивают с 2-3 каплями AgNO₃ и 2-3 каплями 2М HNO₃. В присутствии анионов II группы образуется осадок.

ДРОБНЫЙ АНАЛИЗ АНИОНОВ

Способ анализа, при котором определение каждого аниона проводится в отдельно взятой пробе исследуемого раствора без предварительного отделения групп, называется *дробным анализом*.

Дробным методом с использованием реакций, описанных выше, могут быть открыты анионы: CO₃²⁻, PO₄³⁻, CH₃COO⁻, SCN⁻, I⁻, SiO₃²⁻, Cl⁻.

СИСТЕМАТИЧЕСКИЙ ХОД АНАЛИЗА АНИОНОВ

До начала систематического анализа необходимо из анализируемого раствора удалить SiO₃²⁻ и S²⁻. Для этого к 1-2 мл анализируемого раствора добавляют раствор, содержащий Zn(NH₃)₄²⁺, до прекращения

выделения осадка. Центрифугируют и отбрасывают осадок. Центрифугат используют для проведения систематического хода анализа.

Приготовление раствора, содержащего $Zn(NH_3)_4^{2+}$: к раствору соли цинка по каплям добавляют 10%-ный раствор NH_3 до образования осадка; полученный осадок промывают водой и растворяют в нескольких каплях 10% -ного NH_3 .

Вопросы для самоконтроля:

1. Обнаружение каких газов возможно в предварительных испытаниях смеси анионов?
2. Какие ионы мешают проведению дробного анализа анионов?
3. Какова роль определения рН раствора в ходе предварительных испытаний?

1.3. Кислотно-основная классификация катионов

№ группы	Катионы	Название группы	Групповой реагент	Характеристика группы
I	K^+, Na^+, NH_4^+	Растворимая	Нет группового реагента	Хлориды, сульфаты, гидроксиды растворимы в воде
II	$Ag^+, Pb^{2+}, [Hg_2^{2+}]$	Хлоридная	2М HCl	Образование малорастворимых хлоридов
III	$Ba^{2+}, Sr^{2+}, Ca^{2+}$	Сульфатная	2М H_2SO_4	Образование малорастворимых в воде и кислотах сульфатов

IV	Al^{3+} , Cr^{3+} , Zn^{2+} , Sn^{2+} , Sn^{4+} , As^{3+} , As^{5+}	Амфолитная	2М NaOH (избыток)	Образование растворимых солей типа NaAlO_2 , Na_2ZnO_2 , NaCrO_2 , Na_2SnO_2
V	Fe^{2+} , Fe^{3+} , Mn^{2+} , Mg^{2+} , Bi^{3+} , Sb^{3+} , Sb^{5+}	Гидроксидная	2М NaOH	Образование малорастворимых гидроокисей
VI	Cu^{2+} , Cd^{2+} , Co^{2+} , Ni^{2+} , Hg^{2+}	Аммиакатная	2М NH_4OH (избыток)	Образование растворимых комплексов – аммиакатов

1.4. Перечень вопросов для подготовки к итоговому контролю по качественному анализу

1. Структура аналитической химии. Место аналитической химии в системе наук, связь с практикой.
2. Виды анализа: изотопный, элементный, функциональный, структурный, молекулярный, фазовый.
3. Химические, физико-химические, физические и биологические методы анализа. Макро-, микро – и ультрамикрoанализ.
4. Основные стадии химического анализа биологических объектов. Выбор метода анализа и составление схем анализа.
5. Перечислите способы выполнения аналитических реакций
6. Перечислите наиболее употребляемые классификации катионов в химических методах анализа
7. Групповые реагенты и систематический анализ, специфические реагенты и дробный анализ.

8. Представительность пробы, проба и объект анализа, проба и метод анализа.

9. Равновесие в кислотно-основных реакциях.

10. Равновесие в реакциях окисления-восстановления.

11. Равновесие в реакциях комплексообразования

12. Равновесие в процессах экстракции, сорбции. Константа распределения, коэффициент распределения. Степень извлечения.

13. Классификация экстракционных процессов.

14. Поведение электролитов и неэлектролитов в растворе.

15. Теория Дебая-Хюккеля. Коэффициенты активности.

16. Быстрые и медленные реакции. Элементарные стадии реакции.

17. Равновесия в одно и многокомпонентных смесях.

18. Буферные растворы и их свойства. Вычисление рН .

19. Гидролиз как частный случай процесса сольволиза (расчет рН и концентраций продуктов гидролиза) .

20. Типы комплексных соединений, используемых в анализе.

21. Классификация комплексных соединений, имеющих аналитическое значение: устойчивость, растворимость, окраска.

22. Органические реагенты в анализе неорганических ионов.

23. Факторы, влияющие на комплексообразование: строение центрального атома и лиганда, концентрация компонентов, рН, ионная сила, температура.

24. Электродный потенциал. Уравнение Нернста.

25. Связь константы равновесия ОВ-реакции со стандартными ОВ-потенциалами систем.

26. Факторы, влияющие на направление ОВ-реакции (температура, концентрация реагирующих компонентов, рН раствора, присутствие в растворе лигандов-комплексообразователей или ионов-осадителей, ионная сила и т.п.).

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

28. Кристаллические и аморфные осадки, их свойства.
29. Соосаждение. Осаждение как метод разделения.
30. Экстракция в анализе биологических объектов.
31. Хроматография. Основные принципы метода.
32. Классификация хроматографических методов по различным признакам.
33. Газовая хроматография. ВЭЖХ.
34. Использование хроматографических методов в практике анализа объектов биологической природы.

Часть 2. КОЛИЧЕСТВЕННЫЙ АНАЛИЗ

2.1. Общие вопросы

Для количественного анализа могут быть использованы любые группы методов: физические, физико-химические и химические. В настоящем пособии будут рассматриваться только химические методы. В соответствии с задачами, стоящими перед аналитиком, говорят, например, о следующих методах:

- элементном анализе (при этом определяют содержание химических элементов, из которых состоит анализируемое вещество);
- функциональном анализе (определение разнообразных реакционноспособных атомов и функциональных групп в анализируемом веществе);
- фазовом анализе (определение различных структурных или фазовых составляющих гетерогенных систем).

Также, как в качественном анализе, говорят об ультрамикро-, микро-, полумикро-, макроколичественном анализе. Для каждого из этих методов характерна своя техника эксперимента. В настоящем лабораторном практикуме будет использоваться техника полумикроанализа. Химические методы количественного анализа делятся на гравиметрический и объемный анализ. Здесь будет рассмотрен объемный (титриметрический) анализ.

Объемным называют метод анализа, основанный на точном измерении объема раствора с известной концентрацией, затратившегося на реакцию с известным объемом анализируемого вещества, концентрация которого определяется.

Например, требуется определить концентрацию соляной кислоты в растворе. Известно, что она вступает в реакцию нейтрализации со щелочами. Достаточно взять раствор щелочи (известной концентрации), измерить ее объем, затратившийся на реакцию с кислотой до момента

достижения *точки эквивалентности*. В основу расчетов положен **закон эквивалентов, согласно которому эквивалент анализируемого вещества вступает в реакцию только с одним эквивалентом реагента.**

Наиболее сложно установить точку эквивалентности (ТЭ) – понятие теоретическое. В ТЭ к анализируемому раствору добавлен стандартный раствор (раствор известной концентрации) в количестве, химически ему эквивалентном. Фиксируют ТЭ, наблюдая за изменением физического свойства, связанного с концентрацией вещества. Эти изменения становятся заметными лишь в *конечной точке титрования (КТТ)*. Известно несколько способов фиксирования КТТ.

1. Безындикаторный способ. Применяется в том случае, если изменяется какое – либо визуальное свойство системы.

Например, требуется определить концентрацию соли железа. Для этого выбирают реакцию окисления – восстановления и титруют раствор соли железа (неизвестной концентрации) раствором перманганата калия (стандарт с известной концентрацией). До ТЭ KMnO_4 переходит в Mn^{2+} , не имеющий окраски. После ТЭ в растворе появляется избыток KMnO_4 , имеющий малиновую окраску. Момент ее появления и принимается за КТТ.

2. Индикаторный способ. В систему вводят дополнительное химическое соединение, обладающее способностью изменять свою окраску при изменении концентрации одного из компонентов реакции вблизи ТЭ. Такое вещество называется *индикатором*.

Например, требуется определить концентрацию кислоты. Для этого используют реакцию взаимодействия кислот со щелочами. Оба раствора (и кислота, и щелочь) не имеют окраски. Вблизи ТЭ резко изменится концентрация и кислоты, и щелочи. Существует группа химических веществ, меняющих свою окраску при изменении концентрации водородных ионов (кислотно-основные индикаторы). Индикатор подбирают так, чтобы он менял окраску в том интервале кислотности, в котором находится ТЭ. Этот интервал предварительно рассчитывают из кривых титрования.

3. Инструментальные методы. Различные приборы фиксируют изменение таких свойств, как электродный потенциал, электропроводность, температура, показатель преломления. В КТТ эти свойства резко меняются.

Сущность титриметрического определения состоит в следующем:

- 1) подбирают реакцию, удобную для определения;
- 2) отбирают определенный объем раствора анализируемого вещества в колбу для титрования;
- 3) подбирают подходящий способ определения КТТ;
- 4) титруют анализируемый раствор реагентом строго определенной концентрации (такой раствор называется титрантом или стандартным раствором);
- 5) фиксируют КТТ;
- 6) проводят расчет на основании закона эквивалентов.

Стандартный раствор должен удовлетворять определенным требованиям:

- после приготовления его концентрация не должна меняться в течение длительного времени;
- стандартное вещество должно быстро реагировать с определяемым веществом;
- реакция между стандартом и анализируемым веществом должна протекать полно;
- реакция должна протекать в строгом соответствии со стехиометрией, не должно быть побочных реакций;
- вещество, используемое в качестве стандарта, должно иметь высокую степень чистоты, быть устойчивым на воздухе, иметь достаточно высокую эквивалентную массу.

Веществ, удовлетворяющих всем перечисленным требованиям, достаточно мало, они называются **первичными стандартами**. Многие вещества не удовлетворяют этим требованиям по одному или нескольким параметрам. Их тоже можно использовать в качестве

стандартов, но при этом концентрацию такого раствора дополнительно проверяют. Такие стандартные растворы называют **вторичными**.

Известно несколько способов проведения определения при использовании титриметрического анализа. Наиболее широко в практике анализа распространены два из них: **метод прямого и метод обратного титрования**.

Если используемая в методике реакция протекает быстро, в строгом стехиометрическом соотношении и ее равновесие сильно смещено в сторону образования конечных продуктов реакции, используют прямое титрование. При этом к измеренному объему раствора анализируемого вещества неизвестной концентрации добавляют эквивалентный объем титранта. Измерение объема производят пипетками и бюретками.

Иногда реакция протекает быстро, в строгом соответствии со стехиометрией, но лишь при наличии избытка одного из компонентов. В этих случаях применяют метод обратного титрования (или титрования по остатку). При этом к известному объему анализируемого раствора добавляют заведомый избыток реагента (его объем фиксируют). Избыток реагента титруют еще одним стандартным раствором другого титранта. Зная количество эквивалентов реагента, взятого для реакции и не вступившего во взаимодействие, определяют разность. Метод часто называют титрованием по остатку.

Приготовление растворов стандартов

1. По точной навеске. Такие растворы готовятся из первичных стандартов. К ним относятся $K_2Cr_2O_7$, $H_2C_2O_4 \cdot 2H_2O$, $NaCl$, $KBrO_3$.

Расчет навески проводится по формуле

$$a = C_H \cdot V \cdot M_{эkv},$$

где a – навеска, г;

V – требуемый объем раствора, л;

C_H – концентрация приготавливаемого раствора (молярная концентрация эквивалентов), моль/л;

$M_{\text{экв}}$ – молярная масса эквивалента, г/моль.

Навеску взвешивают на аналитических весах с точностью до 0,0002 г, помещают в мерную колбу, растворяют в воде, доводят объем раствора до метки и тщательно перемешивают.

2. Из фиксанала. Фиксанал представляет собой запаянную стеклянную ампулу, содержащую строго определенное количество вещества в сухом виде или в виде раствора.

3. Приготовление стандартного раствора с последующим титрованием.

Если раствор готовить не из первичного стандарта, а из вещества неустойчивого состава (например, тиосульфат натрия, перманганат калия и т.п.), то его точная концентрация устанавливается по другим стандартным растворам. Титрование при определении концентраций рабочих растворов, а также при выполнении анализов можно проводить двумя методами:

А. методом пипетирования. При этом в колбу отбирают пипеткой определенный объем титруемого раствора, разбавляют небольшим количеством воды, добавляют индикатор и титруют стандартным раствором.

В. методом отдельной навески. При этом в колбу для титрования помещают точную навеску вещества (по которому определяют концентрацию), а титрование ведут раствором, титр которого определяется.

2.2. Расчеты в титриметрическом анализе

В титриметрии используют молярную концентрацию эквивалентов (C_N) и титр (Т). **Титр** раствора (Т) показывает, сколько граммов вещества содержится в 1 мл такого раствора. **Молярная концентрация эквивалентов показывает**, сколько моль-эквивалентов вещества содержится в 1 л раствора.

Расчет содержания определяемого вещества при прямом титровании

При прямом титровании может определяться содержание анализируемого вещества в растворе или навеске.

Пусть a граммов определяемого вещества A растворили в мерной колбе объемом V_K (мл). Для титрования отобрали V_a мл раствора (аликвоту). Титрование проводили стандартным раствором вещества B концентрации C_B , на титрование до достижения ТЭ пошло V_B мл раствора. Согласно закону эквивалентов, один эквивалент вещества A взаимодействует с одним эквивалентом вещества B :

$$n_A = n_B$$

Столько же эквивалентов вещества A вступило в реакцию, т.е. содержалось в объеме V_B мл. Количество эквивалентов вещества A , содержащееся во всем объеме колбы (и, соответственно, в a г навески), может быть рассчитано по формуле:

$$n_A = n_B = \frac{c_{н(B)} \cdot V_B}{1000} \cdot \frac{V_K}{V_a}$$

Зная молекулярную массу эквивалента вещества A ($M_{экг}(A)$), можно определить массу вещества A (m_A), содержащуюся в навеске:

$$m_A = n_A \cdot M_{экг}(A) = \frac{c_{н(B)} \cdot V_B \cdot M_{экг}(A)}{1000}$$

Расчет массовой доли вещества A в исходной навеске не составляет трудностей

$$\omega_A(\%) = \frac{m_A \cdot 100}{a} = \frac{c_n(B) \cdot V_B \cdot M_{\text{экв}}(A)}{10 \cdot a}$$

Если необходимо определить концентрацию вещества A в растворе, проводится прямое титрование **методом пипетирования**. Для этого отбирается аликвота анализируемого раствора вещества A (V_a мл) и титруется раствором титранта B концентрации $C_n(B)$ до достижения КТТ.

По закону эквивалентов:

$$n_A = n_B$$

где V_B – объем титранта, пошедший на реакцию, мл.

Тогда

$$\frac{c_{n(A)} \cdot V_A}{1000} = \frac{c_{n(B)} \cdot V_B}{1000} \text{ и } c_{n(A)} = \frac{c_{n(B)} \cdot V_B}{V_A}$$

Таким образом, если проводится прямое титрование методом пипетирования, нужно помнить, что

$$C_{n(A)} \cdot V_a = C_{n(B)} \cdot V_B,$$

где $C_{n(A)}$ и $C_{n(B)}$ – молярная концентрация эквивалентов растворов веществ A и B ;

V_a – аликвота раствора вещества A , взятая для титрования;

V_B – объем титранта, затратившегося на титрование до достижения ТЭ (или КТТ).

При титровании раствором титранта B навески, содержащей вещество A (например, масса навески a г), рассуждения проводятся аналогичным образом и число эквивалентов, содержащихся в a г, будет рассчитываться по формуле:

$$\frac{c_{n(B)} \cdot V_B}{1000} = \frac{m_A}{M_{\text{экв}}(A)},$$

где m_A – масса (г) собственно вещества вещества A , содержащегося в a г анализируемого вещества.

Массовая доля вещества A может быть рассчитаны по формуле

$$\omega_A(\%) = \frac{m_A \cdot 100}{a} = \frac{c_n(B) \cdot V_B \cdot M_{\text{экв}}(A)}{10 \cdot a}$$

Для всех рассмотренных выше случаев в расчетах может быть использовано понятие *титр (T)*:

$$T_A = \frac{c_{n(A)} \cdot M_{\text{экв}}(A)}{1000},$$

что позволяет определить концентрацию раствора.

Расчет содержания определяемого вещества по результатам обратного титрования

При проведении обратного титрования (титрования по остатку) для определения содержания в образце вещества A используют два раствора титрантов:

- 1 – титрант B ,
- 2 – титрант D .

Один из титрантов (B) в заведомо избыточном количестве добавляется к анализируемой пробе. Проба для анализа берется в виде раствора фиксированного объема (аликвота V_A) или навески (a г). Для определения не вступившего во взаимодействие с веществом A избытка титранта B используют его способность реагировать с титрантом D . По закону эквивалентов количество вещества A , содержащееся в пробе,

может быть рассчитано по разности между общим количеством молей эквивалентов титранта B , добавленного к анализируемой пробе, и количеством молей титранта B , не вступившего во взаимодействие. Избыточное количество молей эквивалентов титранта B определяется по числу молей эквивалентов титранта D , **затратившегося на титрование остатка.**

Например, титруется раствор вещества A и для анализа взята аликвота V_a мл. Количество молей эквивалентов титранта B , добавленное в систему (n_B), может быть рассчитано по формуле:

$$n_B = \frac{c_n(B) \cdot V_B}{1000}$$

где V_B – объем (мл) раствора титранта B , добавленного к аликвоте V_a .

Избыточное количество молей эквивалентов вещества B , не вступившего в реакцию (Δn_B), будет равно количеству молей эквивалентов титранта D , затратившегося на титрование остатка, и рассчитывается по формуле:

$$\Delta n_B = n_D = \frac{c_n(D) \cdot V_D}{1000}$$

где V_D – объем (мл) раствора титранта D , затратившийся на титрование избытка титранта B .

Количество молей эквивалентов вещества A , вступившего в реакцию с веществом B и содержащееся в аликвоте V_a , можно определить по разности:

$$n_A = n_B - n_D = \frac{(c_n(B) \cdot V_B - c_n(D) \cdot V_D)}{1000}$$

Если анализируемый раствор (общим объемом V_K мл) получен путем растворения a г навески, содержащей вещество A , масса вещества A в навеске может быть рассчитана по формуле:

$$m_A = n_A \cdot M_{\text{экв}}(A) \cdot \frac{V_K}{V_a}$$

Соответственно, массовая доля вещества A рассчитывается как:

$$\omega_A (\%) = \frac{n_A \cdot M_{\text{экв}}(A) \cdot V_K}{a \cdot V_a} \cdot 100\%$$

При титровании отдельной навески путем аналогичных рассуждений приходим к формуле:

$$\omega_A (\%) = \frac{n_A \cdot M_{\text{экв}}(A)}{a} \cdot 100\%$$

Для титриметрических определений используют реакции различного типа и принято говорить о методах кислотно – основного, окислительно – восстановительного, осадительного титрования и методах комплексообразования.

2.3. Метод кислотно-основного титрования (метод нейтрализации)

Используется для определения содержания в объектах анализа кислот и щелочей. В основе определений лежит реакция нейтрализации:



Основными рабочими растворами метода являются кислоты (чаще H_2SO_4 или HCl) и щелочи (KOH или NaOH). Эти вещества не являются первичными стандартами, их точная концентрация устанавливается с помощью $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$ (бура), Na_2CO_3 , $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (щавелевая кислота), $\text{H}_2\text{C}_2\text{H}_4\text{O}_4$ (янтарная кислота).

Реакция нейтрализации не сопровождается видимыми изменениями (например, сменой окраски раствора), поэтому для фиксирования ТЭ

применяют индикаторы. В методе нейтрализации используют индикаторы, меняющие окраску внутри определенного интервала значений рН, называемого областью перехода индикатора. Значение рН, при котором происходит наиболее резкое изменение окраски индикатора, называется показателем титрования. Выбирая индикатор, стремятся к тому, чтобы показатель титрования был как можно ближе к рН в точке эквивалентности. Значение рН в ТЭ предварительно рассчитывается путем построения кривых титрования.

Лабораторная работа № 1
ПРИГОТОВЛЕНИЕ ТИТРОВАННОГО
РАСТВОРА ЕДКОГО НАТРА

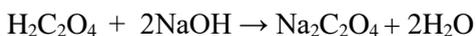
Цель работы: 1. Знакомство с оборудованием для проведения титриметрического анализа;

2. Знакомство с техникой проведения титрования;

3. Приобретение навыка работы с химической посудой: бюретками, пипетками, коническими колбами, устройствами для отбора проб.

NaOH не отвечает требованиям, предъявляемым к первичным стандартам, поэтому его приготовленный раствор титруют раствором первичного стандарта. Из воды, используемой для приготовления NaOH, предварительно кипячением удаляют CO₂, и хранят в закрытом виде.

Установочным (стандартным) веществом служит щавелевая кислота H₂C₂O₄·2H₂O, раствор которой готовится из фиксаля или по точной навеске. В последнем случае используют свежеперекристаллизованный препарат.



Наиболее удобным индикатором является фенолфталеин (рТ ~ 9).

Выполнение работы. В коническую колбу для титрования отбирают пипеткой 10-20 мл 0,1 молярного раствора шавелевой кислоты ($f = \frac{1}{2}$), прибавляют 2-3 капли фенолфталеина и титруют приготовленным раствором NaOH. Небольшими порциями (при постоянном перемешивании содержимого колбы) добавляют титрант до тех пор, пока появляющаяся розовая окраска не будет сохраняться хотя бы 30 секунд. Титрование проводят 3 раза, для расчета берут среднеарифметическое значение $V_{(NaOH)}$:

$$C_{H(NaOH)} \cdot V_{NaOH} = C_{H(H_2C_2O_4)} \cdot V_{H_2C_2O_4} ,$$

$$C_{H(NaOH)} = \frac{C_{H(H_2C_2O_4)} \cdot V_{H_2C_2O_4}}{V_{NaOH}}$$

Лабораторная работа №2
ОПРЕДЕЛЕНИЕ СОДЕРЖАНИЯ
СИЛЬНЫХ КИСЛОТ В РАСТВОРЕ

Цель работы: 1. Изучение действия кислотно-основных индикаторов;

2. Нарботка опыта визуального определения точки конца титрования;

3. Получение опыта проведения титриметрического определения.

Определение сильных кислот (например, H_2SO_4 , HCl , HNO_3) в разбавленных растворах проводят путем титрования их рабочим раствором NaOH. В качестве индикатора используют раствор метилового оранжевого или метилового красного:



Выполнение работы. Анализируемый раствор кислоты разбавляют в мерной колбе дистиллированной водой до метки и тщательно перемешивают, после чего для титрования отбирается аликвота 10–20 мл. Аликвота переносится в колбу для титрования, добавляется 2-3 капли индикатора и титруется NaOH до перехода окраски от слабо-розовой до светло желтой. Титрование проводится 3 раза. Содержание кислоты (в граммах) в мерной колбе рассчитывается по формуле:

$$m_{\text{кислоты}}(\text{г}) = \frac{C_{n(\text{NaOH})} \cdot V_{\text{NaOH}} \cdot M_{\text{эkv}}(\text{HX}) \cdot V_{\text{к}}}{V_{\text{мл}} \cdot 1000}$$

где $C_{n(\text{NaOH})}$ – концентрация раствора NaOH, моль-экв/л;

V_{NaOH} – объем щелочи, израсходованный на титрование пробы, мл;

$V_{\text{мл}}$ – объем раствора кислоты, взятый для титрования, мл;

$V_{\text{к}}$ – объем мерной колбы, мл;

$M_{\text{эkv}}(\text{HX})$ – молярная масса эквивалента кислоты, г/ моль.

Лабораторная работа №3 **ОПРЕДЕЛЕНИЕ СОДЕРЖАНИЯ** **ОРТОФОСФОРНОЙ КИСЛОТЫ В РАСТВОРЕ**

Цель работы: 1. Получение навыка проведения кислотно-основного титрования;

2. Формирование опыта получения сходимых результатов;

3. Умение определить навеску растворенного вещества после проведения титриметрического анализа.

H_3PO_4 – трехосновная кислота, диссоциирующая в растворе по схеме:



Для фиксирования первой и второй ТЭ удобно использовать индикаторы метилоранж (рН = 3,1÷4,4) и фенолфталеин (рН = 8,0÷10,0). С метиловым оранжевым H_3PO_4 титруется как одноосновная, а с фенолфталеином – как двухосновная кислота.

Выполнение работы. Анализируемый раствор в мерной колбе доводят до метки водой, перемешивают. В колбу для титрования отбирается аликвота 10-15 мл, добавляются оба индикатора (1-2 капли метилоранжа и 5 капель фенолфталеина). Раствор окрашивается в розовый цвет. Титрование щелочью проводят до появления желтой окраски. Фиксируют по бюретке объем пошедшего на титрование раствора щелочи (V_{1NaOH}). Не добавляя щелочи в бюретку, продолжают титрование до появления оранжевой окраски (смесь окраски щелочной формы метилоранжа и фенолфталеина), наблюдающейся во второй ТЭ. Замечают объем щелочи, пошедший на титрование с фенолфталеином (от нулевого деления) – V_{2NaOH} .

$M_{экв1}(H_3PO_4) = 98$ г/моль-экв, $M_{экв2}(H_3PO_4) = 49$ г/моль-экв.

Расчет проводится по формулам:

$$m = \frac{C_{n(NaOH)} \cdot V_{1NaOH} \cdot M_{экв1}(H_3PO_4) \cdot V_k}{V_{нуп} \cdot 1000}$$

$$m = \frac{C_{n(NaOH)} \cdot V_{2NaOH} \cdot M_{экв2}(H_3PO_4) \cdot V_k}{V_{нуп} \cdot 1000}$$

где $C_{n(NaOH)}$ – концентрация раствора щелочи, моль/л;

V_{1NaOH} – объем щелочи, затраченный на титрование с метилоранжем, мл;

V_{2NaOH} – объем щелочи, затраченный на титрование с фенолфталеином, мл;

$M_{экв1}(H_3PO_4)$ и $M_{экв2}(H_3PO_4)$ – молярные массы эквивалента H_3PO_4 при титровании с метилоранжем и фенолфталеином, г/моль;

V_k – объем мерной колбы, мл;

$V_{нуп}$ – объем раствора кислоты, взятый для титрования,

Лабораторная работа №4
ОПРЕДЕЛЕНИЕ КИСЛОТНОСТИ МОЛОКА

Цель работы: 1. Получение навыка проведения кислотно-основного титрования на конкретном объекте;

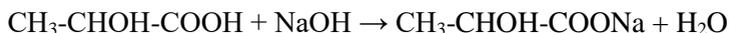
2. Умение провести расчеты по полученным результатам титрования;

3. Написание отчета по проделанной работе.

Объектом исследования является молоко. Присутствующая в нем молочная кислота $\text{CH}_3\text{-CHON-COOH}$ обуславливает его кислотность. В 1 литре свежего молока должно содержаться 2,88 – 3,24 г молочной кислоты. Максимальное содержание – 3,89 г.

Определение органических кислот проводят прямым титрованием стандартным раствором щелочи (предварительно устанавливается его точная концентрация).

Титрование основано на протекании реакции:



В ТЭ образуется соль слабой кислоты и сильного основания, поэтому раствор будет иметь слабощелочную реакцию. Наиболее удобным индикатором для титрования является фенолфталеин ($\text{pT}=9$).

Выполнение работы. В коническую колбу отбирают 50 мл молока, добавляют 4 капли раствора фенолфталеина и титруют смесь раствором щелочи. Титрант (NaOH) добавляют небольшими порциями при постоянном перемешивании до тех пор, пока появляющаяся розовая окраска не будет сохраняться хотя бы 30 секунд. Титрование проводят 3 раза. Для расчета берут среднеарифметическое значение объема щелочи. В пищевой промышленности используют другой показатель – градус кислотности молока. Удвоенный объем прибавленного реагента (в миллилитрах) численно равен количеству градусов кислотности молока. Свежее молоко должно иметь 16-18 и не выше 21 градуса кислотности. Свертывание молока в процессе кипячения происходит при кислотности молока выше 23 градусов.

Лабораторная работа №5

ОПРЕДЕЛЕНИЕ ГИДРОЛИТИЧЕСКОЙ КИСЛОТНОСТИ ПОЧВЫ

Цель работы: 1. Установление кислотности почвы с использованием метода титрования;

2. Освоение приемов пробоподготовки: фильтрование и экстракция;

3. Расчет гидролитической кислотности почвы.

Различают два вида кислотности почвы: актуальную и потенциальную. Актуальная кислотность определяется наличием свободных ионов водорода в почвенном растворе и ее обозначают как водородный показатель рН. Потенциальная кислотность вызывается присутствием ионов водорода в поглощающем комплексе и обозначается Н. Потенциальная кислотность, в свою очередь, делится на обменную и гидролитическую. Обменная кислотность определяется подвижными ионами водорода, которые могут быть вытеснены из поглощающего комплекса катионами нейтральных солей, таких как хлорид калия, хлорид натрия и др. Гидролитическую кислотность обнаруживают при обработке почвы растворами солей сильного основания и слабой кислоты, например, раствором ацетата натрия.

Выполнение работы.

2. Подготовка пробы почвы.

Для анализа берут среднюю пробу почвы, подлежащей обследованию. Хорошо высушивают пробу на воздухе, просеивают через сито диаметром 1 мм. На технических весах взвешивают 40 г почвы и переносят навеску в колбу из толстостенного стекла емкостью 250-300 мл с притертой пробкой.

2. Экстракция кислот из почвы.

В склянку с почвой добавляют 100 мл 1М раствора ацетата натрия. Смесь перемешивают вращательным движением, закрывают пробкой и встряхивают в течение 1 часа. После прекращения встряхивания смесь фильтруют через сухой складчатый фильтр в сухую колбу. В случае образования мутного фильтрата процедуру повторяют.

3. Титрование.

Пипеткой отбирают 50 мл полученного фильтрата и переносят в коническую колбу на 100-250 мл. Добавляют 5-6 капель индикатора фенолфталеина и титруют 0,1М раствором гидроксида натрия до появления не исчезающей в течение 30-60 секунд розового окрашивания. Титрование повторяют 3 раза. Для расчета берут среднеарифметическое значение.

4. Расчет.

Гидролитическая кислотность выражается количеством миллиэквивалентов ионов H^+ , содержащихся в 100 г почвы.

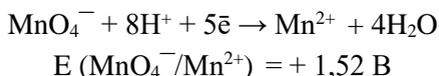
2.4. Методы окисления – восстановления

Окислительно – восстановительные методы дают возможность с помощью стандартных растворов окислителей определять различные восстановители и наоборот. Восстановителями могут быть: соли железа (II), олова (II), йодиды, сульфиды, сульфиты, нитриты, органические восстановители. В качестве окислителей используются растворы солей железа (III), меди (II), хроматы, дихроматы и т.д.

Наиболее распространенными методами ОВ-титрования являются: **перманганатометрия, дихроматометрия, йодометрия**. Название метода чаще всего определяется названием вещества, применяемого в качестве окислителя или восстановителя.

Перманганатометрия

Рабочим раствором окислителя в данной методе является раствор перманганата калия ($KMnO_4$). Чаще всего используется окисление перманганатом в кислой среде:



Поскольку анион MnO_4^- (и, соответственно, молекула KMnO_4) отдает 5 электронов, $M_{\text{экв}}(\text{KMnO}_4) = 31,6 \text{ г/моль}$.

Для поддержания нужной кислотности нельзя использовать HCl , так как хлорид-ион окисляется до свободного хлора. Обычно для этих целей используют серную кислоту. Индикатором в перманганатометрии служит сам рабочий раствор KMnO_4 , его розовая окраска заметна даже при концентрации 10^{-5} моль/л. В ТЭ появление избыточной капли KMnO_4 окрашивает раствор в розовый цвет. Метод позволяет определять как концентрацию восстановителей (в этом случае проводится прямое титрование), так и концентрацию окислителей (обратное титрование).

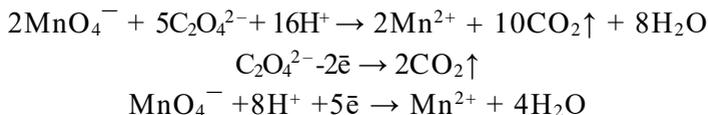
Лабораторная работа №6 **ПРИГОТОВЛЕНИЕ ТИТРОВАННОГО** **РАСТВОРА ПЕРМАНГАНАТА КАЛИЯ**

Цель работы: 1. Получение навыка проведения окислительно-восстановительного титрования;

3. Формирование опыта получения сходимых результатов;

3. Нарботка опыта визуального определения точки конца титрования.

Раствор **KMnO_4** не обладает свойствами первичного стандарта и всегда содержит примеси продуктов восстановления (в основном MnO_2). Раствор KMnO_4 готовят примерно требуемой концентрации, а потом его титр определяется по стандартному веществу. Чаще всего это щавелевая кислота и ее соли:



Стандартный раствор $H_2C_2O_4$ может быть приготовлен из фиксанала или по навеске.

Выполнение работы. В колбу для титрования отбирают 10-20 мл стандартного раствора $H_2C_2O_4$, добавляют 10-15 мл 1М раствора H_2SO_4 , все нагревают до $60-70^\circ C$ (но не кипятят). К горячему раствору кислоты из бюретки по каплям приливают раствор $KMnO_4$. По мере накопления в растворе ионов Mn^{2+} процесс обесцвечивания $KMnO_4$ ускоряется. Титрование ведут до появления не исчезающей розовой окраски не менее трех раз. Расчет концентрации и титра перманганата проводят по формуле:

$$C_{n(KMnO_4)} = \frac{C_{n(H_2C_2O_4 \cdot 2H_2O)} \cdot V_{H_2C_2O_4 \cdot 2H_2O}}{V_{KMnO_4}}$$

$$T_{KMnO_4} = \frac{C_{n(KMnO_4)} \cdot M_{э\text{кв}}(KMnO_4)}{1000}$$

где $C_n(KMnO_4)$ – концентрация раствора перманганата, моль-экв/л;

$C_{n(H_2C_2O_4 \cdot 2H_2O)}$ – концентрация раствора щавелевой кислоты, моль-экв/л;

$V_{H_2C_2O_4 \cdot 2H_2O}$ – объем раствора щавелевой кислоты (объем пипетки), мл;

V_{KMnO_4} – объем раствора перманганата, пошедший на титрование, мл;

$M_{э\text{кв}}(KMnO_4)$ – молярная масса эквивалента перманганата, г/ моль;

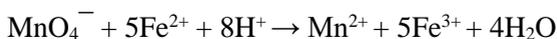
Лабораторная работа №7
ОПРЕДЕЛЕНИЕ ЖЕЛЕЗА (II)

Цель работы: 1. Получение навыка проведения окислительно-восстановительного титрования;

2. Формирование опыта получения сходимых результатов;

3. Умение определить навеску растворенного вещества после проведения титриметрического анализа.

В основе метода лежит реакция:



Выполнение работы. Исследуемый раствор, содержащий Fe^{2+} , разбавляют в мерной колбе до метки и тщательно перемешивают. В колбу для титрования отбирают 15-20 мл этого раствора, подкисляют 10-15 мл 1М раствора H_2SO_4 и титруют раствором перманганата до появления бледно-розовой окраски избытка титранта. Титрование повторяют 3 раза. Расчет проводят по формуле:

$$m_{\text{Fe}} = \frac{C_{n(\text{KMnO}_4)} \cdot V_{\text{KMnO}_4} \cdot M_{\text{экв}}(\text{Fe}) \cdot V_{\text{K}}}{1000 \cdot V_{\text{нпн}}}$$

где $C_{n(\text{KMnO}_4)}$ – концентрация раствора перманганата, моль/л;

V_{KMnO_4} – объем раствора перманганата, пошедший на титрование, мл;

$V_{\text{нпн}}$ – объем раствора кислоты, взятый для титрования, мл.

V_{K} – объем мерной колбы, мл;

$M_{\text{экв}}(\text{Fe})$ – молярная масса эквивалента железа, г/моль.

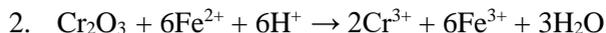
Лабораторная работа №8
ОПРЕДЕЛЕНИЕ Cr₂O₃ В РАСТВОРЕ ДИХРОМАТА КАЛИЯ

Цель работы: 1. Получение опыта проведения обратного титрования;

2. Формирование опыта получения сходимых результатов;

3. Получение опыта оценки правильности выполнения определения.

Раствор **K₂Cr₂O₇** является окислителем, поэтому его прямое титрование перманганатом невозможно. Количественное определение Cr₂O₃ в дихромате проводится методом обратного титрования восстановителя, в избытке добавленного к раствору дихромата. Протекающие при этом реакции приведены ниже:



Содержание в растворе Cr₂O₃ рассчитывается по разности добавленного и избыточного количества стандартного раствора Fe²⁺. Восстановителем является раствор соли Мора.

Выполнение работы. В колбу для титрования отбирают 15 – 20 мл анализируемого раствора, подкисляют 10-20 мл 2М (f= ½) H₂SO₄ и приливают из бюретки стандартный раствор соли Мора. Раствор соли Мора приливают до перехода оранжевой окраски в зеленую, после чего добавляют еще 5 – 10 мл раствора соли Мора. Фиксируют общий объем соли Мора, добавленного к раствору K₂Cr₂O₇. Избыток соли Мора оттитровывают KMnO₄. Титрование ведут до появления сероватой окраски (сочетание зеленый – розовый) от одной избыточной капли раствора перманганата. Титрование проводят 3 раза.

$$m_{\text{Cr}_2\text{O}_3} = \left(\frac{C_{\text{н(солиМора)}} \cdot V_{\text{солиМора}}}{1000} - \frac{C_{\text{н(KMnO}_4)}}{1000} \cdot V_{\text{KMnO}_4} \right) \cdot \frac{V_{\text{к}} \cdot M_{\text{экв(Cr}_2\text{O}_3)}}{V_{\text{тит}}}$$

где $C_{\text{н(KMnO}_4)}$ – концентрация раствора перманганата, моль-экв/л;

V_{KMnO_4} – объем раствора перманганата, затраченный на титрование остатка соли Мора, мл;

V_K – объем мерной колбы, мл;

$V_{тит}$ – объем раствора дихромата, взятый для титрования, мл;

$C_{н(солиМора)}$ – концентрация раствора соли Мора, моль-экв/л;

$V_{соли\ Мора}$ – общий объем раствора соли Мора, добавленный к раствору дихромата, мл;

$M_{экв}(Cr_2O_3)$ – молекулярная масса эквивалента Cr_2O_3 , г/моль.

2.5. Методы осаждения

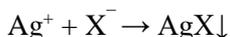
Методы осаждения основаны на использовании реакций, сопровождающихся образованием труднорастворимого соединения. Реакция, используемая для определения, должна отвечать определенным требованиям:

2. осадок должен быть практически нерастворим ($K_s \leq 10^{-10}$);
2. выпадение осадка должно проходить быстро;
1. результаты титрования не должны искажаться явлениями соосаждения;
2. должен существовать способ фиксации точки эквивалентности.

Из методов осаждения наибольшее распространение получили аргентометрия (осаждение малорастворимых соединений серебра), меркурометрия (осаждение соединений ртути (I)) и меркуриметрия (осаждение соединений ртути (II)). Нами будет рассмотрен только один из методов – аргентометрия.

Аргентометрия

В основе определений лежит реакция



где X^- : Cl^- , Br^- , I^- , SCN^- и др.

Аргентометрическое определение можно проводить прямым и обратным титрованием. К методам прямого титрования относится **метод Мора**. По этому методу можно проводить прямое определение ионов серебра и галогенов. Индикатором служит K_2CrO_4 , образующий с ионами серебра кирпично-красный осадок Ag_2CrO_4 . В точке эквивалентности белый осадок $AgCl$ приобретает кирпично-красную окраску.

Лабораторная работа №9 **ОПРЕДЕЛЕНИЕ СОДЕРЖАНИЯ СЕРЕБРА**

Цель работы: 1. Получение навыка проведения осадительного титрования;

2. Изучение способов фиксирования точки конца титрования в осадительном титровании;

3. Умение провести расчеты по полученным результатам титрования.

Выполнение работы. Из фиксанала готовят 0,005 М раствор $NaCl$ (или KCl), заполняют им бюретку. В колбу для титрования отбирают 10–15 мл анализируемого раствора $AgNO_3$, добавляют в качестве индикатора 5%-ный раствор K_2CrO_4 . В растворе сразу же появляется красно-бурый осадок. По мере добавления $NaCl$ осадок Ag_2CrO_4 разрушается и переходит в белый осадок $AgCl$. В ТЭ белый осадок $AgCl$ приобретает кирпично-красную окраску. Расчет проводят по формуле:

$$m_{Ag, \%} = \frac{C_{n(NaCl)} \cdot V_{NaCl} \cdot M_{э\text{кв}}(Ag) \cdot V_K}{1000 \cdot V_{\text{ан}}}$$

где $C_{n(NaCl)}$ – концентрация раствора $NaCl$, моль-экв/л;

V_{NaCl} – объем $NaCl$, пошедший на титрование, мл;

$V_{\text{ан}}$ – объем раствора $AgNO_3$, взятый для титрования;

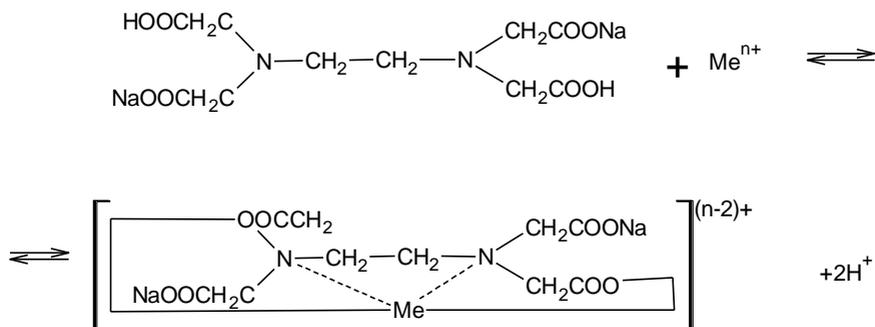
V_K – общий объем анализируемого раствора $AgNO_3$, мл;

$M_{э\text{кв}}(Ag)$ – молекулярная масса эквивалента серебра, г/моль.

2.6. Комплексонометрическое титрование

В основу метода положены реакции комплексообразования. Наиболее широко используются реакции комплексообразования с лигандами – органическими соединениями, называемыми комплексонами. Они представляют собой аминополикарбоновые кислоты, образующие почти со всеми ионами металлов достаточно прочные и в то же время хорошо растворимые комплексные соединения. В практике анализа чаще всего используется динатриевая соль этилендиаминтетрауксусной кислоты (ЭДТА), называемая трилоном Б.

В основе метода лежит реакция:



Образующиеся комплексы очень прочны. Для установления ТЭ в комплексонометрии применяются так называемые металлиндикаторы. Это органические красители, образующие окрашенные комплексные соединения с ионами металлов, менее прочные, чем комплекс металла с комплексоном. В ТЭ происходит полное разрушение комплекса металла с индикатором, и раствор приобретает окраску самого индикатора (комплексы металлов с комплексонами в большинстве случаев бесцветны).

Лабораторная работа №10

УСТАНОВЛЕНИЕ ТИТРА РАСТВОРА КОМПЛЕКСОНА III

Цель работы: 1. Получение навыка проведения комплексонометрического титрования;

2. Получение навыка проведения комплексонометрического титрования;

3. Получение опыта формулирования выводов о проделанном эксперименте.

Раствор трилона Б готовят по точной навеске вещества растворением соли $\text{Na}_2\text{H}_2\text{I}\cdot 2\text{H}_2\text{O}$. Для приготовления 0,1М раствора навеску 37,22 г растворяют в 1 л дистиллированной воды. Если препарат был не очень чистым, его точная концентрация устанавливается по раствору MgSO_4 или ZnSO_4 .

Выполнение работы. К 10 – 15 мл стандартного раствора сульфата магния добавляют аммиачной буферной смеси (рН = 10,2), индикатор эриохром черный Т. Раствор окрашивается в винно-красный цвет. Разбавляют раствор до 50 мл и титруют до перехода окраски в синюю. Расчет проводят по формулам:

$$C_{n(\text{тр.Б})} \cdot V_{\text{тр.Б}} = C_{n\text{MgSO}_4} \cdot V_{\text{MgSO}_4},$$
$$C_{n(\text{тр.Б})} = \frac{C_{n(\text{MgSO}_4)} \cdot V_{\text{MgSO}_4}}{V_{\text{тр.Б}}}$$
$$T_{\text{тр.Б}} = \frac{C_{n(\text{тр.Б})} \cdot M_{\text{экв(тр.Б)}}}{1000}$$

где $C_{n\text{тр.Б}}$ и $C_{n\text{MgSO}_4}$ – молярные (нормальные) концентрации растворов трилона Б и MgSO_4 соответственно, моль/л;

V_{MgSO_4} – объем раствора MgSO_4 , взятый для титрования, мл;

$V_{\text{тр.Б}}$ – объем раствора трилона Б, затраченный на титрование, мл.

Лабораторная работа № 11

ОПРЕДЕЛЕНИЕ НИКЕЛЯ

Цель работы: 1. Получение навыка проведения комплексонометрического титрования;
2. Знакомство с использованием буферных растворов в титриметрии;
3. Нарботка опыта визуального определения точки конца титрования.

Ионы никеля в интервале рН=8-12 образуют с мурексидом комплексное соединение желтого цвета. Свободный индикатор в этих условиях имеет сине-фиолетовую окраску, поэтому при титровании солей никеля в присутствии мурексида наблюдается переход окраски раствора от желтой к сине-фиолетовой (сиреневой).

Выполнение работы. Исследуемый раствор помещают в мерную колбу, доводят водой до метки. Отбирают аликвоту 10-15 мл, добавляют 10 мл раствора буфера (рН = 10), 2-3 капли индикатора и титруют трилоном Б до перехода желтой окраски раствора в сиреневую.

Расчет проводят по формулам:

$$m_{Ni}, g = \frac{C_{n(TrB)} \cdot V_{TrB} \cdot M_{экв}(Ni) \cdot V_K}{1000 \cdot V_{тит}}$$

где $C_{nTr.B}$ – концентрация трилона Б, моль/л;

V_{TrB} – объем трилона Б, затраченный на титрование, мл;

V_K – объем колбы, мл;

$V_{тит}$ – объем раствора соли, взятый для анализа, мл;

$M_{экв}(Ni)$ – молярная масса никеля, г/моль.

Лабораторная работа № 12
ОПРЕДЕЛЕНИЕ ЖЕСТКОСТИ ВОДЫ

- Цель работы: 1. Установление общей жесткости проб воды;
2. Нарботка опыта письменного изложения теоретического материала и описания эксперимента;
3. Получение опыта формулирования выводов о проделанном эксперименте.

Жесткость воды выражают числом миллимолей Са и Mg в 1 литре. Обычно определяют суммарное количество Са и Mg с индикатором эриохром черный Т.

Выполнение работы. В колбу для титрования помещают 25 мл жесткой воды, добавляют до 100 мл дистиллированной воды, 5 мл аммиачной буферной смеси (рН = 10,2) и на кончике шпателя сухой индикатор эриохром черный Т (или его спиртовой раствор). Затем титруют рабочим раствором трилона Б до перехода винно-красной окраски в синюю (с зеленоватым оттенком).

Расчет проводят по формулам:

$$Ж = \frac{C_{н(ТрБ)} \cdot V_{ТрБ}}{1000 \cdot V_{H_2O}}$$

где Ж – общая жесткость воды, ммоль/л;

$C_{н(ТрБ)}$ – концентрация раствора трилона Б, моль/л;

$V_{ТрБ}$ – объем раствора трилона Б, пошедший на титрование, мл;

$V(H_2O)$ – объем жесткой воды, взятый для титрования, мл.

2.7. Перечень вопросов для подготовки к итоговому контролю по количественному анализу

1. Способы выражения концентрации в количественном анализе.
2. Сущность метода гравиметрии. Примеры практического применения гравиметрического метода анализа.
3. Прямое титрование, сущность метода.
4. Гравиметрическая форма и требования к ней. Примеры.
5. Техника проведения титриметрического анализа.
6. Точка эквивалентности, конечная точка титрования.
7. Эквивалент, эквивалентная масса, фактор эквивалентности.
8. Требования, предъявляемые к химической реакции в количественном анализе
9. Признаки, положенные в основу классификации титриметрических методов анализа.
10. Точка эквивалентности и точка конца титрования в окислительно-восстановительном титровании. Примеры практического применения.
11. Потенциометрическое титрование. Техника проведения. Расчеты.
12. Назовите требования к реакциям осаждения. Виды осадков.
13. Что такое кривая титрования? В каких координатах она строится?
14. Сущность метода кислотно-основного титрования.
15. Типы реакций и процессов, использующихся в аналитической химии.
16. Сущность метода обратного титрования.
17. Первичные стандарты и вторичные стандарты. Требования к ним.
18. Классификация методов титриметрического анализа.
19. Виды кривых титрования.
20. По каким признакам выбирают индикаторы для фиксирования окончания реакции?

21. Чем обусловлено изменение окраски индикатора в методах: а) кислотно-основного; б) окислительно-восстановительного; в) осадительного; г) комплексонометрического титрования?
22. Осаждаемая форма и требования к ней. Примеры.
23. Кислотно-основное титрование. Построение кривых титрования.
24. Что называется интервалом перехода и показателем титрования кислотно-основного индикатора?
25. Прямые и косвенные методы в гравиметрическом анализе.
26. Как выбирают осадитель в гравиметрическом анализе?
27. Осадительное титрование. Построение кривых титрования.
28. Комплексонометрическое титрование. Построение кривых титрования.
29. Окислительно-восстановительное титрование. Построение кривых титрования.
30. Индикаторные ошибки.

СПИСОК РЕКОМЕНДУЕМОЙ ЛИТЕРАТУРЫ

1. Васильев В.П., Морозова Р.П., Кочергина Л.А. Аналитическая химия: лабораторный практикум/ под ред. В.П. Васильева. 3-е изд., стереотип. М.: Дрофа, 2006. 415с.
2. Кристиан Г. Аналитическая химия: в 2 т. М.: Бином, 2009. Т. 1-623 с, Т. 2.-504с.
3. Аналитическая химия: в 3 т./ под ред. Л.Н. Москвина. М.: Академия, 2008. Т. 1. – 576с; Т. 2.-304с.; 2010. Т. 3. – 368с.
4. Основы аналитической химии: в 2т./ под ред. Акад. РАН Ю.А. Золотова. М.: Высшая школа, 1996. Т. 1. – 384с; Т. 2. – 461с.
5. Цитович И.К. Курс аналитической химии. М.: Высшая школа, 1994. – 495с.
6. Харитонов Ю.Я. Аналитическая химия (аналитика). В 2 книгах. Кн. 1. Общие теоретические основы. Качественный анализ. М.: Высшая школа, 2003. – 615 с.
7. Лобачев А.Л., Лобачева И.В., Редькин Н.А. Качественный анализ. Химические методы: лабораторный практикум/ Самара: Изд-во «Самарский университет», 2011. – 68с.
8. Лобачев А.Л., Лобачева И.В., Ревинская Е.В. Химические методы анализа: лабораторный практикум/ Самара: Изд-во «Самарский университет», 2011. – 51с.
9. Золотов Ю.А. Введение в аналитическую химию. М: Лаборатория знаний, 2015.-263с.

Учебное издание

*Лобачев Анатолий Леонидович,
Лобачева Ирина Викторовна,
Ревинская Елена Викторовна,
Шумская Наталья Юрьевна*

КАЧЕСТВЕННЫЙ АНАЛИЗ

Практикум

Редактор Т.К. Кретинина
Компьютерная верстка И.И. Спиридоновой

Подписано в печать 07.12.2018. Формат 60 × 84 1/16.

Бумага офсетная. Печ. л. 5,5.

Тираж 25 экз. Заказ. Арт. – 38(Р5У)/2018.

ФЕДЕРАЛЬНОЕ ГОСУДАРСТВЕННОЕ АВТОНОМНОЕ
ОБРАЗОВАТЕЛЬНОЕ УЧРЕЖДЕНИЕ ВЫСШЕГО ОБРАЗОВАНИЯ
«САМАРСКИЙ НАЦИОНАЛЬНЫЙ ИССЛЕДОВАТЕЛЬСКИЙ
УНИВЕРСИТЕТ ИМЕНИ АКАДЕМИКА С.П. КОРОЛЕВА»
(САМАРСКИЙ УНИВЕРСИТЕТ)
443086, САМАРА, МОСКОВСКОЕ ШОССЕ, 34.

Изд-во Самарского университета.
443086, Самара, Московское шоссе, 34.

