

Министерство науки и высшего образования Российской
Федерации Федеральное государственное бюджетное
образовательное учреждение высшего образования
ИРКУТСКИЙ НАЦИОНАЛЬНЫЙ ИССЛЕДОВАТЕЛЬСКИЙ
ТЕХНИЧЕСКИЙ УНИВЕРСИТЕТ
Филиал ФГБОУ ВО ИРНИТУ в г. Усолье-Сибирском

УТВЕРЖДАЮ:
Заместитель директора по учебной работе

 О.В. Черепанова
« 20 » 10 2022 г.

ОП.03 АНАЛИТИЧЕСКАЯ ХИМИЯ

Методические указания по выполнению лабораторных
работ

Специальность	18.02.12 Технология аналитического контроля химических веществ
Квалификация	Техник
Форма обучения	Очная
Год набора	2021

2022 г.

Методические указания по дисциплине ОП.03 Аналитическая химия
составлены в соответствии с рабочей программой.

Составитель:

Кириллова Лидия Евгеньевна, преподаватель

Методические указания рассмотрены и рекомендованы к утверждению
на заседании цикловой комиссии химических технологий и автоматизации
производства

Протокол № 2 от «19» 10 2022г.

Председатель ЦК  Ю.А. Зыкова

Согласовано:

Заведующий практиками

«20» 10 2022г.

 Ю.С. Тимошенко

Введение

Целью методических указаний является формирование у обучающихся навыков и умения использовать в практической деятельности знания, полученные в процессе теоретического изучения дисциплины ОП.03 Аналитическая химия.

В результате освоения учебной дисциплины ОП.03 Аналитическая химия обучающийся должен обладать предусмотренными ФГОС по специальности СПО

18.2.12 Технология аналитического контроля химических соединений умениями: У1 Подбирать условия проведения качественного анализа в соответствии с чувствительностью и специфичностью аналитических реакций;

У2 Подбирать условия, необходимые для изменения скорости аналитической реакции и равновесия обратимых реакций;

У3 Рассчитывать концентрацию ионов в растворах слабых и сильных электролитов; У4 Проводить осаждение ионов;

У5 Проводить дробное осаждение ионов;

У6 Определять степень насыщения растворов;

У7 Проводить расчет pH растворов сильных и слабых электролитов; У8 Проводить расчеты с целью приготовления буферных растворов;

У9 Рассчитывать концентрацию комплексных ионов в растворе комплексной соли; У10 Проводить качественный анализ катионов;

У11 Проводить качественный анализ анионов; У12 Выбирать оптимальный метод анализа;

У13 Проводить расчеты, необходимые для выполнения гравиметрического анализа; У14 Проводить гравиметрический анализ органических и неорганических веществ; У15 Проводить метрологическую обработку данных;

У16 Выбирать оптимальный метод титриметрического анализа; У 17 Проводить расчет концентрации раствора;

У18 Проводить приготовление растворов и реактивов;

У19 Проводить титриметрический анализ органических и неорганических веществ различными методами и способами;

У20 Проводить расчет результатов титриметрического анализа.

В результате освоения учебной дисциплины обучающийся должен знать: 31 Правила хранения, использования, утилизации химических реактивов;

32 Методов качественного анализа;

33 Условий проведения аналитических реакций; 34 Аналитической классификации ионов;

35 Закона действия масс;

36 Теории электролитической

диссоциации; 37 Кислотно-основных свойств веществ;
38 Способов расчета pH растворов;
39 Характеристик комплексных соединений; 310 Способов обнаружения катионов;
311 Способов обнаружения анионов;
312 Сущности гравиметрического анализа;
313 Техники выполнения гравиметрического анализа; 314 Основных операций гравиметрического анализа; 315 Областей применения гравиметрического анализа; 316 Сущности титриметрического анализа;
317 Способов выражения концентрации;
318 Правил приготовления стандартных и стандартизованных растворов; 319 Методов и способов титриметрического анализа;
320 Этапов обработки данных титриметрического анализа;

321 Метрологических характеристик методик.

В процессе освоения дисциплины у обучающихся формируются общие компетенции (ОК):

- ОК 01. Выбирать способы решения задач профессиональной деятельности применительно к различным контекстам;
- ОК 02. Использовать современные средства поиска, анализа и интерпретации информации и информационные технологии для выполнения задач профессиональной деятельности;
- ОК 03. Планировать и реализовывать собственное профессиональное и личностное развитие, предпринимательскую деятельность в профессиональной сфере, использовать знания по финансовой грамотности в различных жизненных ситуациях;
- ОК 04. Эффективно взаимодействовать и работать в коллективе и команде;
- ОК 05. Осуществлять устную и письменную коммуникацию на государственном языке Российской Федерации с учетом особенностей социального и культурного контекста;
- ОК 06. Проявлять гражданско-патриотическую позицию, демонстрировать осознанное поведение на основе традиционных общечеловеческих ценностей, в том числе с учетом гармонизации межнациональных и межрелигиозных отношений, применять стандарты антикоррупционного поведения;
- ОК 07. Содействовать сохранению окружающей среды, ресурсосбережению, применять знания об изменении климата, принципы бережливого производства, эффективно действовать в чрезвычайных ситуациях;
- ОК 09. Пользоваться профессиональной документацией на государственном и иностранном языках.

В процессе освоения дисциплины у обучающихся формируются профессиональные компетенции (ПК):

- ПК 1.1. Оценивать соответствие методики задачам анализа по диапазону измеряемых значений и точности.
 - ПК 1.2. Выбирать оптимальные методы анализа.
 - ПК 1.3. Подготавливать реагенты, материалы и растворы, необходимые для анализа.
 - ПК 1.4. Работать с химическими веществами и оборудованием с соблюдением отраслевых норм и экологической безопасности.
 - ПК 2.1. Обслуживать и эксплуатировать лабораторное оборудование, испытательное оборудование и средства измерения химико-аналитических лабораторий.
 - ПК 2.2. Проводить качественный и количественный анализ неорганических и органических веществ химическими и физико-химическими методами
 - ПК 2.3. Проводить метрологическую обработку результатов анализов
- Общее количество часов на лабораторные работы – 36 часов, из них на практическую подготовку 36 часов.

Информационное обеспечение обучения

Перечень основной и дополнительной литературы, электронных ресурсов Основная литература:

1. Александрова Э. А. Аналитическая химия : в 2 кн. Кн. 1. Химические методы анализа : учебник и практикум для СПО / Э. А. Александрова, Н. Г. Гайдукова. – 3-е изд., испр. и доп. – Москва : Юрайт, 2019. – 537 с. URL:

<https://www.biblio-online.ru/bcode/430606>

2. Александрова Э. А. Аналитическая химия : в 2 кн. Кн. 2. Физико-химические методы анализа : учебник и практикум для СПО / Э. А. Александрова, Н. Г. Гайдукова. – 3-е изд., испр. и доп. – Москва : Юрайт, 2019. – 344 с. URL: <https://www.biblio-online.ru/bcode/432754>

Дополнительная литература:

3. Никитина Н. Г. Аналитическая химия : учебник и практикум для СПО / Н. Г. Никитина [и др.] ; под ред. Н. Г. Никитиной. – 4-е изд., перераб. и доп. – Москва : Юрайт, 2019. – 394 с. URL: <https://www.biblio-online.ru/bcode/433275>

4. Вестник Пермского университета. Серия: Химия : научный журнал. – Пермь : Пермский государственный национальный исследовательский университет URL:
<https://profspo.ru/magazines/11607>
5. Universum: Химия и биология : научный журнал. – Москва : Международный центр науки и образования URL:
<https://elibrary.ru/contents.asp?titleid=50468>

Электронные ресурсы:

Российские ресурсы:

1. Электронная библиотека ИРНИТУ: <http://elib.istu.edu/>
2. Электронно-библиотечная система «Лань»: <http://e.lanbook.com/>
3. ЭБС Юрайт: <https://urait.ru/>
4. Научные электронные журналы на платформе eLIBRARY.RU:
<http://elibrary.ru/>
5. ЭБС PROФобразование: www.profspo.ru/
6. ЭБС Znanium.com: <http://znanium.com/>
7. ЭБС «Академия»: <http://www.academia-moscow.ru/>

Зарубежные электронные научные журналы и базы данных

База данных Springer Nature Experiments (ранее Springer Protocols):
<https://experiments.springernature.com/>

Доступ из внутренней сети вуза

Wiley Online Library: <http://onlinelibrary.wiley.com/>

Доступ из внутренней сети вуза

Общие требования к отчетному материалу при проведении лабораторных работ по

«Аналитической химии»:

Каждый обучающийся обязан вести лабораторный журнал (тетрадь), на первой странице которого указываются фамилия, инициалы, курс, группа, учебный год и название лабораторного практикума. Все записи в журнале должны быть четкими и аккуратными. При выполнении работы в журнал заносятся дата, номер, название лабораторной работы, цель, необходимые приборы и реактивы, краткое теоретическое обоснование, последовательность выполнения операций. Результаты взвешивания, титрования записываются только в журнал! Пользоваться отдельными листами для записи запрещается, т.к. это приводит к потере результатов анализа. Записи проводят чернилами, не стирая и не исправляя; в случае ошибки цифру зачеркивают, поясняя рядом причину исправления.

Все уравнения реакций, таблицы, наблюдения, формулы и расчеты по ним приводятся так же в лабораторном журнале. Графики строятся на миллиметровой бумаге или в программе Excel с точным обозначением величин на осях координат и указанием единиц измерения; (снабжаются надписями; на графиках проставляется дата выполнения), и вклеиваются в журнал.

При завершении работы отчет по лабораторной работе подписывается у преподавателя.

Общие критерии оценки

5 баллов – выставляется в случае полного выполнения всего объёма работы, отсутствия ошибок в расчётах, отчет выполнен согласно требованиям, обучающийся показывает отличные знания теоретического материала, полные и правильные ответы на контрольные вопросы.

4 балла – выставляется в случае полного выполнения всего объёма работы, есть несущественные ошибки в оформлении отчетного материала, в знании теоретического материала, не всегда полные и уверенные ответы на контрольные вопросы.

3 балла – выставляется в случае полного выполнения в основном всего объёма работы, небрежное выполнение практического задания и оформление отчета, пробелы в знании теоретического материала, при наличии ошибок, которые не оказали

существенного влияния на окончательный результат, а также за работу, выполненную несвоевременно по неуважительной причине.

2 балла – допущены принципиальные ошибки в вычислениях: перепутаны формулы, нарушена последовательность выполнения вычислений, работа выполнена крайне небрежно и т.п.

Таблица 1

Таблица – Перечень лабораторных работ

№	Тема	Вид, номер и название работы	Коды компетенций	Количество часов
1	Тема 1.2. Обнаружение индивидуальных анализ смесей ионов.	Лабораторная работа № 1 Изучение характерных катионов I группы	ОК 01-07, ПК 1.1 ПК 1.2 ПК 1.4 ПК 2.2 ОК 09	2
2		Лабораторная работа № 2 Изучение характерных реакций катионов II группы		2
3		Лабораторная работа № 3. Изучение характерных реакций катионов III группы		2
4		Лабораторная работа № 4. Анализ смеси катионов III группы		2
5		Лабораторная работа №5 Изучение характерных реакций катионов IV группы		2
6		Лабораторная работа № 6 Изучение характерных реакций катионов V группы		2
7		Лабораторная работа № 7 Анализ смеси катионов IV-V аналитической группы		2
8		Лабораторная работа № 8 Анализ смеси катионов аналитических групп сероводородным методом	ОК 01-07, ПК 1.1 ПК 1.2 ПК 1.4 ПК 2.2 ОК 09	2
9		Лабораторная работа № 9 Анализ анионов I-III аналитических групп		2
10	Тема 2.2 Объемный анализ.	Лабораторная работа № 10 Приготовление и стандартизация раствора кислоты хлороводородной. Определение концентрации соды и щелочи при присутствии.	ОК 01-07, ПК 1.1 ПК 1.2 ПК 1.3 ПК 1.4 ПК 2.1 ПК 2.2 ПК 2.3 ОК 09	3
11		Лабораторная работа № 11 Стандартизация		3

		перманганата калия по стандартному раствору щавелевой кислоты.		
12		Лабораторная работа № 12 Определение концентрации раствора йода по		3
13		Лабораторная работа 13 Определение концентрации железа в		2
14		Лабораторная работа № 14 Приготовление и стандартизация раствора трилона Б. Определение жесткости		4
15		Лабораторная работа № 15 Приготовление и стандартизация раствора нитрата серебра. Определение содержания		3
Всего часов:				36

КАЧЕСТВЕННЫЙ АНАЛИЗ

Качественные реакции используются для определения присутствия веществ, анионов, катионов используются качественные реакции. Проведя их можно подтвердить однозначно их наличие. Эти реакции широко используются при проведении качественного анализа, целью которого является определение наличия веществ или ионов в растворах или смесях.

I. ОБЩИЕ ПОЛОЖЕНИЯ И ПОНЯТИЯ

1. Задачи и методы качественного химического полумикроанализа

Задачей качественного анализа является обнаружение отдельных элементов или ионов, входящих в состав вещества. Эта задача может быть решена с помощью различных методов — химических, физических и физикохимических. В *химическом методе* качественного анализа определяемый компонент с помощью химических реакций переводят в какое-либо химическое соединение, обладающее характерными свойствами. Такое химическое превращение называют *аналитической реакцией*, а вызывающее

его вещество — *аналитическим реагентом*. В качественном химическом анализе находят применение только те реакции, которые сопровождаются каким-либо *внешним эффектом* — изменением окраски раствора, , образованием или растворением осадка выделением газообразных продуктов.

При анализе неорганических катионов чаще всего применяют реакции, происходящие в водных растворах между определяемыми ионами и реагентом. При этом по технике выполнения различают реакции в пробирке, капельные и микрокристаллоскопические реакции.

При проведении *реакций в пробирке* туда вносят по несколько капель реагирующих веществ и наблюдают внешний эффект реакции. При необходимости смесь перемешивают легким потряхиванием пробирки или стеклянной палочкой.

Капельные реакции чаще всего выполняют на полоске фильтровальной бумаги, нанося на неё пипеткой в определенной последовательности по каплям исследуемый раствор и реагент. Результат реакции наблюдают на бумаге в виде окрашенного пятна или концентрических окружностей.

Микрокристаллоскопические реакции проводят на предметном стекле и о присутствии искомого иона судят по форме образующихся кристаллов, рассматриваемых под микроскопом.

Проводя аналитическую реакцию, необходимо создавать определенные условия для её протекания, так как иначе результат реакции может оказаться недостоверным.

Одним из важнейших условий выполнения реакций является надлежащая *кислотность среды*, которая должна быть создана в случае надобности. Другим важным условием является *температура раствора* — одни реакции выполняются при комнатной температуре или даже при охлаждении раствора, другие — только при нагревании.

Каждая аналитическая реакция характеризуется чувствительностью, или пределом обнаружения (ПО). *Пределом обнаружения (чувствительностью)* называют такое наименьшее содержание определяемого иона, при котором можно его обнаружить действием данной реакции с достаточной достоверностью (вероятностью, равной или стремящейся к единице). Различают *концентрационный* ПО (минимально определяемая концентрация - C_{min} г/мл) и *массовый* ПО (открываемый минимум — m_{min} , мкг). Кон- центрационный и массовый пределы обнаружения связаны между собой соотношением (V — объем раствора, мл).

Аналитическая реакция тем чувствительней, чем меньшее количество вещества она позволяет обнаружить, т. е. чем меньше её предел обнаружения.

Наряду с чувствительностью аналитических реакций большое значение для анализа имеет их специфичность. *Специфической реакцией* на данный ион называется такая реакция, которая позволяет обнаружить его в смеси с другими ионами. Таких реакций немного и чаще приходится иметь дело с *селективными (избирательными) реакциями*, которые дают одинаковый или сходный эффект с несколькими ионами. Степень селективности таких реакций тем выше, чем меньше число ионов, с которыми они дают положительный результат.

Применяя специфические и высокоселективные реакции можно обнаруживать ионы так называемым *дробным методом*, т. е. непосредственно в отдельных порциях исследуемого раствора независимо от содержания в нем других ионов. В этом случае не имеет значения

порядок обнаружения отдельных компонентов смеси.

При невозможности определения ионов дробным методом (отсутствие специфических реакций) разрабатывают определенную последовательность реакций, представляющую собой *систематический ход анализа*. В этом случае к обнаружению каждого иона приступают после того, как все другие мешающие его определению ионы будут предварительно удалены из раствора. Таким образом, при систематическом ходе анализа наряду с *реакциями обнаружения* отдельных ионов прибегают также к *реакциям отделения* их друг от друга, используя различия в растворимости соединений раз- деляемых ионов.

В зависимости от количества вещества, взятого для анализа, различают макро-, полумикро-, микро- и ультрамикрометоды. В данных указаниях рассматривается курс

качественного химического полумикроанализа, для проведения которого достаточно

0,05—0,10 г твердого вещества или 2—5 мл раствора.

При анализе неорганических катионов чаще всего применяют реакции, происходящие в водных растворах между определяемыми ионами и реагентом. При этом по технике выполнения различают реакции

1. КЛАССИФИКАЦИЯ КАТИОНОВ

При систематическом ходе анализа катионы выделяют из сложной смеси не поодиночке, а целыми группами, пользуясь их одинаковым отношением к действию некоторых реагентов, называемых *групповыми реагентами*. Групповой реагент, в общем случае, должен удовлетворять следующим требованиям:

1) групповой реагент должен осаждать отделяемые ионы практически полностью, т. е. их концентрация в растворе после осаждения не должна превышать 10^{-6} моль/л;

2) полученный после действия группового реагента осадок должен легко переводиться в раствор (растворяться в кислотах, растворах лигандов-комплексобразователей и т. д.);

3) избыток группового реагента не должен мешать определению ионов, оставшихся в растворе.

Таким образом, в основу классификации катионов в аналитической химии положено различие в растворимости образуемых ими с групповыми реагентами соединений, позволяющее разделять отдельные группы катионов. В настоящих методических указаниях применяется *сульфидная классификация*, по которой все катионы делятся на пять аналитических групп.

По этой классификации разделение начинают с выделения пятой аналитической группы действием хлористоводородной кислоты (групповой реагент), в результате чего образуется нерастворимый в кислотах осадок хлоридов серебра, свинца и ртути (I).

Групповым реагентом на четвертую аналитическую группу является сероводород, который пропускают через подкисленный ($\text{pH} \sim 0,5$) раствор, содержащий катионы I—IV групп. При этом в осадок выпадают сульфиды меди, кадмия, висмута, ртути (II), сурьмы (III,V) и мышьяка (III,V), которые не растворяются в минеральных кислотах, но хорошо растворимы в HNO_3 (кроме HgS).

Катионы третьей аналитической группы выделяют из раствора действием сульфида аммония (групповой реагент) в присутствии аммонийной буферной смеси ($\text{pH} = 9$). При этом образуются малорастворимые гидроксиды алюминия и хрома, а также сульфиды железа (III,II), кобальта, никеля, марганца и цинка, растворимые в разбавленных минеральных кислотах.

На оставшиеся в растворе катионы первой и второй группы действуют раствором карбоната аммония (групповой реагент) при $\text{pH} = 9$, в результате чего в осадок выпадают карбонаты катионов второй аналитической группы — бария, стронция и кальция, хорошо растворимые в кислотах, в том числе и уксусной.

После отделения карбонатов второй группы в растворе остаются катионы аммония, натрия, калия и магния, относящиеся к первой аналитической группе и не имеющие группового реагента.

Сульфидная классификация катионов

Сульфиды растворимы в воде				е (или вместо них оде
Карбонаты растворимые в воде	Карбонаты нерастворимые в воде	Сульфиды (или гидроксиды) растворимы в разбавленных	Сульфиды нерастворимы в разбавленных кислотах (гидроксиды)	

		кислотах		
I группа K^+ , Na^+ , NH_4^+ , Mg^{2+} , и др.	II группа Ba^{2+} , Sr^{2+} , Ca^{2+} , и др.	III группа Al^{3+} , Cr^{3+} , Ti^{4+} , Fe^{3+} , Fe^{2+} , Mn^{2+} , Zn^{2+} , Co^{2+} , Ni^{2+} и др.	IV группа 1-я подгруппа: Сульфиды не образуют тиосолей при действии $(NH_4)_2S$ Sn^{2+} , Cd^{2+} , Bi^{3+} , Hg^{2+} , Pb^{2+} , и др. 2-я подгруппа: Сульфиды растворяются $(NH_4)_2S$ с образованием	V группа Хлориды нерастворим ы в воде и разбавленны х кислотах: Ag^+ , Hg_2^{2+} , Pb^{2+} и др.
Группово го реагента	Группов ой реагент	Группов ой реагент	Групповой реагент H_2S в присутствии	Группов ой реагент

2. КЛАССИФИКАЦИЯ АНИОНОВ

Существует несколько различных способов классификации анионов на аналитические группы.

Общепринятого деления анионов на группы не существует.

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

Все анионы на основании этого признака могут быть разделены на три группы. Такая

классификация анионов значительно облегчает изучение их свойств и аналитическое обнаружение.

КЛАССИФИКАЦИЯ АНИОНОВ

Номер	Характеристики	Анионы,	Групповой реагент
1	Соли бария малорастворимые в воде	образующие SO_4^{2-} (сульфат-ион) SO_3^{2-} (сульфит-ион) $S_2O_3^{2-}$ (тиосульфат-ион) CO_3^{2-} (карбонат-ион) PO_4^{3-} (фосфат-ион) AsO_4^{3-} (арсенат-ион) AsO_3^{3-} (арсенит-ион) BO_2^- (борат-ион) $B_4O_7^{2-}$ (тетраборат-ион)	$BaCl_2$ в нейтральном или слабощелочном растворе

2	Соли серебра малорастворим	Cl ⁻ (хлорид-ион) Br ⁻ (бромид-ион)	AgNO ₃ в присутствии 2н
---	-------------------------------	--	---------------------------------------

	в воде и разбавленной азотной кислоте	I^- (иодид-ион) S^{2-} (сульфид-ион) SCN^- (роданид-ион) $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{4-}$ (гексацианоферрат (II), или ферроцианид-ион) $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{3-}$ (гексацианоферрат (III), или феррицианид-ион) NO_3^- (нитрат-ион) NO_2^- (нитрит-ион) CH_3COO^- (ацетат-ион) ClO_3^- (хлорат-ион) MnO_4^- (перманганат-ион)	
3	Соли бария и серебра растворимые в воде		Группового реагента нет

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

Лабораторная работа № 1

Изучение характерных реакций катионов I аналитической группы
Количество часов на выполнение: 2 часа, из них на практическую подготовку 2 часа.

Цель работы: открытия освоение методов катионов I аналитической группы
Задание: выполнить, указанные в методике качественные реакции, записать наблюдения и уравнения реакций, оформить отчет.

Оборудование, материалы, инструменты: набор посуды для проведения качественного анализа.

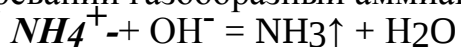
Методика выполнения задания

1. Реакции обнаружения катионов I группы

Водные растворы всех катионов I и II групп бесцветны.

1.1. Реакции NH_4^+ -ионов.

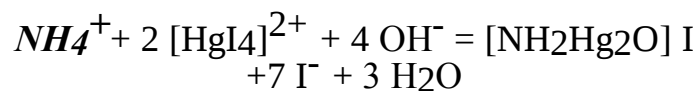
Реакция со щелочью. Едкие щелочи (NaOH, KOH) выделяют из растворов солей аммония при нагревании газообразный аммиак:



1—2 Капли соли аммония вносят в пробирку, добавляют 3—4 капли раствора щелочи и слегка нагревают на водяной бане. Выделяющийся аммиак обнаруживают по запаху или по посинению лакмусовой или универсальной индикаторной бумаги. Реакция чувствительна, специфична и позволяет дробно обнаруживать ион аммония в присутствии катионов всех аналитических групп.

Реакция с реактивом Несслера. В пробирку помещают 1—2 капли

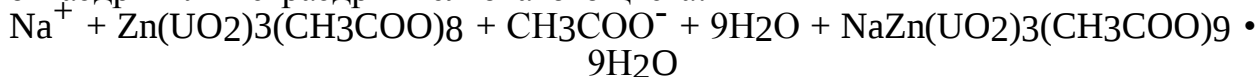
раствора соли аммония, 5 капель воды и прибавляют 2—3 капли реактива Несслера (раствор $K_2[HgI_4]$ в KOH). Образуется характерный красно-бурый осадок:



Проведению реакции мешают катионы других аналитических групп, образующие окрашенные осадки гидроксидов. Реакция очень чувствительная, однако менее специфична, чем реакция со щелочью.

1.2. Реакции Na^+ -ионов.

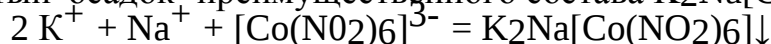
Реакция с цинкуранилацетатом. На предметное стекло помещают 1 каплю раствора хлорида натрия и рядом 1 каплю раствора цинкуранилацетата — $\text{Zn}(\text{UO}_2)_3(\text{CH}_3\text{COO})_8$. Осторожно смешивают капли стеклянной палочкой и через 2—3 минуты рассматривают под микроскопом форму образовавшихся кристаллов, которые представляют собой правильные октаэдры или тетраэдры желтоватого цвета:



Эта реакция специфична для ионов натрия — присутствие других катионов I и II аналитических групп не мешает его обнаружению. В случае присутствия большого количества катионов других групп целесообразно перед испытанием разбавить раствор в 2—3 раза водой.

1.3. Реакции K^+ -ионов.

Реакция с гексанитрокобальтатом(III) натрия. Гексанитрокобальтат (III) натрия (кобальтинитрит натрия) $\text{Na}_3[\text{Co}(\text{NO}_2)_6]$ дает с растворами солей калия желтый осадок преимущественного состава $\text{K}_2\text{Na}[\text{Co}(\text{NO}_2)_6]$:

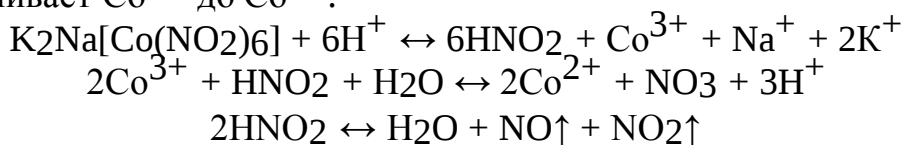


К 1—2 каплям раствора соли калия прибавляют 1—2 капли раствора кобальтинитрита натрия и, если осадок не выпадет, дают постоять 2—3 минуты. Образуется хорошо различимый осадок желтого цвета. Для проведения реакции следует использовать только свежеприготовленный раствор реагента (темно-желтого цвета). Реакция протекает в нейтральной или слабокислой ($\text{pH} = 4—5$) среде. При малой концентрации ионов K^+ (при выполнении задачи) рекомендуется реакционную смесь охладить под

струей водопроводной воды и потереть стенки пробирки стеклянной палочкой. Наличие после центрифугирования на дне пробирки желтого пятна осадка указывает на присутствие ионов калия.

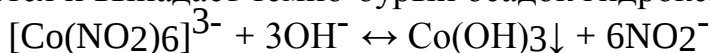
В сильных кислотах осадок растворяется с образованием непрочной слабой азотистой кислоты, которая легко разлагается и одновременно

восстанавливает Co^{3+} до Co^{2+} :



Поэтому к кислым растворам следует добавить несколько капель раствора ацетата натрия, связывающего протоны в слабую уксусную кислоту, в которой осадок нерастворим. При этом образуется ацетатная буферная смесь, поддерживающая значение pH раствора в пределах 4—5.

Щелочная среда ($\text{pH} > 7$) также недопустима, так как при действии щелочей реагент разлагается и выпадает темно-бурый осадок гидроксида кобальта:



Из катионов I и II аналитических групп аналогичный желтый осадок образует ион аммония, поэтому в присутствии NH_4^+ обнаружение проводят по п.2.

Обнаружение K^+ -ионов в присутствии ионов NH_4^+ . К 3—5 каплям раствора, содержащего ионы калия и аммония, прибавляют равный объем 40

% раствора формальдегида и 1 каплю фенолфталеина. Затем добавляют по каплям раствор Na_2CO_3 до появления устойчивой красной окраски индикатора ($\text{pH} > 10$). В этих условиях ионы аммония связываются в гексаметиленetetрамин (уротропин) и не мешают определению K^+ :

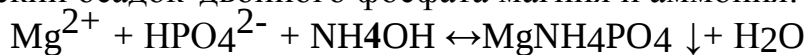


Если в результате реакции образуется осадок карбонатов и гидроксидов, раствор 1—2 минуты нагревают на водяной бане, осадок отделяют центрифугированием и

отбрасывают. Раствор подкисляют 2 М раствором CH_3COOH до исчезновения красной окраски и обнаруживают в нем K^+ по реакции (2.3.1).

1.4. Реакции Mg^{2+} -ионов.

Реакция с гидрофосфатом натрия. Гидрофосфат натрия Na_2HPO_4 образует с солями магния в присутствии аммонийной буферной смеси белый кристаллический осадок двойного фосфата магния и аммония:



Присутствие аммонийной буферной смеси ($\text{pH} \sim 9$) необходимо для предотвращения образования осадка $\text{Mg}(\text{OH})_2$.

Для проведения реакции смешивают в пробирке по 1—2 капле раствора соли магния, хлорида и гидроксида аммония, а затем к полученной смеси добавляют 2—3 капли раствора гидрофосфата натрия и наблюдают образование характерного белого кристаллического осадка.

Реакции мешают катионы II аналитической группы, образующие в этих условиях белые осадки фосфатов.

Микрориспаллоскопическая реакция. Обнаружение Mg^{2+} микрориспаллоскопическим

методом проводят, используя реакцию (2.4.1). Для этого на предметное стекло помещают 1 каплю раствора с осадком, полученного в п. 1, и рассматривают форму кристаллов (звездочки или дендриты) под микроскопом. Реакцию можно проводить непосредственно на предметном стекле, когда к капле раствора соли магния в аммонийном буфере добавляют 1 каплю раствора гидрофосфата натрия.

Контрольные вопросы

1. Какие ионы входят в состав первой группы?
2. Какая реакция используется для открытия калия в присутствии ионов аммония?
3. Качественные реакции на ионы аммония?
4. Качественные реакции на ионы натрия?
5. Качественные реакции на катионы магния?
6. Качественные реакции на катионы калия?
7. Микроскопические реакции для анализа катионов первой группы?

Форма контроля:

Проверка конспекта и лабораторного журнала (тетради).

Лабораторная работа №2

Изучение характерных реакций катионов II аналитической группы
Количество часов на выполнение: 2 часа, из них на практическую подготовку 2

часа.

Цель работы: открытия освоение методов катионов II аналитической группы.

Задание: выполнить, указанные в методике качественные реакции, записать наблюдения и уравнения реакций, оформить отчет.

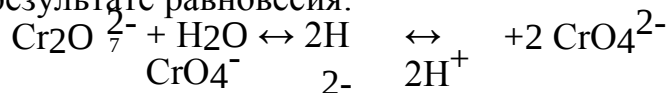
Оборудование, материалы, инструменты: описаны в методике выполнения

Методика выполнения задания

2. Реакции обнаружения катионов II группы

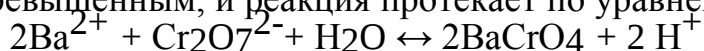
2.1. Реакции Ba^{2+} -ионов.

Реакция с дихроматом калия. Дихромат калия $K_2Cr_2O_7$ образует с ионами бария желтый осадок $BaCrO_4$. В водном растворе дихромата имеется небольшое количество ионов CrO_4^{2-} , возникающих в результате равновесия:



При $pH = 4-5$ концентрация ионов CrO_4^{2-} достаточна для того, чтобы произведение растворимости для

$BaCrO_4$ оказалось превышенным, и реакция протекает по уравнению:



Осадок $BaCrO_4$ растворим в сильных кислотах, но не растворим в уксусной кислоте. Чтобы добиться полного осаждения хромата бария, к раствору следует добавить избыток ацетата натрия, который связывает выделяющиеся ионы водорода в слабую уксусную кислоту. При этом образуется ацетатная буферная смесь с $pH = 4-5$. В этих условиях ионы Sr^{2+} и Ca^{2+} не образуют осадков хроматов и обнаружению Ba^{2+} не мешают. Реакция также используется для отделения катионов стронция и кальция от ионов бария.

Для проведения реакции в пробирку помещают 3—4 капли раствора соли бария, добавляют 3 капли раствора CH_3COONa и 3 капли раствора $K_2Cr_2O_7$. Наблюдают образование желтого осадка.

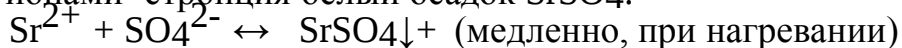
Реакция образования смешанных кристаллов. К 2—3 каплям раствора соли бария добавляют несколько капель раствора перманганата калия до образования устойчивой фиолетовой окраски. Затем приливают 10—12 капель 2 н. раствора H_2SO_4 , несколько капель 3 % раствора H_2O_2 до обесцвечивания реакционной смеси и образовавшийся осадок отделяют на центрифуге. Цвет осадка розовый за счет образования смешанных кристаллов:



В отличие от Ba^{2+} ионы стронция смешанных кристаллов не образуют и в результате реакции образуется белый осадок $SrSO_4$. Осадок $CaSO_4$ вследствие значительной растворимости ($IP = 2,5 \cdot 10^{-5}$) не выпадает.

2.2 Реакции Sr^{2+} -ионов.

Реакция с гипсовой водой. Гипсовая вода (насыщенный раствор $CaSO_4$) образует с ионами стронция белый осадок $SrSO_4$:

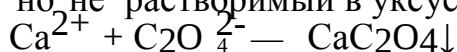


К 4—5 каплям раствора соли стронция добавляют столько же гипсовой воды и греют на водяной бане в течение 4—5 минут. Появление незначительной мути, а не обильного осадка, свидетельствует о присутствии в растворе ионов Sr^{2+} .

Ba^{2+} с гипсовой водой сразу образуют белый осадок, т. е. эта реакция может применяться для обнаружения ионов стронция только после отделения катионов бария.

2.3. Реакции Ca^{2+} -ионов.

Реакция с оксалатом аммония. Оксалат аммония $(NH_4)_2C_2O_4$ образует с ионами кальция белый осадок оксалата кальция, растворимый в минеральных кислотах, но не растворимый в уксусной кислоте:



В пробирку помещают 3—4 капли раствора соли кальция (хлорид или нитрат) и добавляют столько же раствора оксалата аммония. Реакции мешает присутствие ионов бария и стронция, дающих аналогичные осадки.

Микрористаллоскопическая реакция. На предметное стекло помещают 1 каплю раствора соли кальция, добавляют 1 каплю 2 н. раствора H_2SO_4 и осторожно нагревают на плитке до появления белой каемки на границе капли. Затем наблюдают под микроскопом образовавшиеся крупные кристаллы гипса $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ игольчатой формы. Реакции мешает

присутствие ионов бария и стронция, поэтому их следует предварительно удалить из раствора

Контрольные вопросы

1. Групповой реактив на вторую группу катионов?
 2. Микрористаллоскопический анализ?
 3. Качественная реакция с оксалатом аммония?
 4. Реакция с гипсовой водой?
 5. Какой катион образует желтый осадок? Форма контроля:
- Проверка и защита отчета по лабораторной работе

Лабораторная работа № 3

Изучение характерных реакций катионов III аналитической группы.

Количество часов на выполнение: 2 час, из них на практическую подготовку 2 часа. Цель работы: освоение методов открытия катионов III аналитической группы. Задание: выполнить, указанные в методике качественные реакции, записать наблюдения и уравнения реакций, оформить отчет.

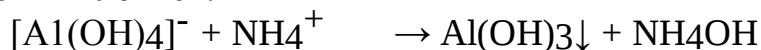
Оборудование, материалы, инструменты: описаны в методике выполнения.

Методика выполнения задания

3. Реакции обнаружения катионов третьей аналитической группы

Напомним, что под реакциями обнаружения понимают такие химические реакции, которые сопровождаются различными внешними эффектами (образование и растворение осадков, возникновение и исчезновение окраски, выделение газообразных продуктов), позволяющими доказать наличие в исследуемом растворе тех или иных ионов.

5.1. Реакции Al^{3+} -ионов. Водные растворы солей алюминия бесцветны. *Реакция образования гидроксида алюминия.* К 4—5 каплям раствора соли алюминия при перемешивании добавляют несколько капель 2 М раствора NaOH до полного растворения осадка гидроксида алюминия с образованием гидроксокомплекса по реакции. К полученному раствору прибавляют насыщенный раствор NH_4Cl до pH ~ 9 (по индикаторной бумаге) и нагревают на водяной бане. Выделяется осадок гидроксида алюминия в виде белых студенистых хлопьев:



Течение реакции может быть объяснено связыванием ионами аммония избыточных гидроксильных ионов в малодиссоциированные молекулы NH_4OH , которые с избытком хлорида аммония представляют аммонийную буферную смесь (pH ~ 9). При этом значении pH реакция останавливается на

стадии образования осадка $Al(OH)_3$, который устойчив в интервале $pH = 5—10$.

Капельная реакция с ализарином. На полоску фильтровальной бумаги наносят 1 каплю раствора соли алюминия, а затем для вымывания на периферию ионов алюминия в центр пятна помещают 1—2 капли воды. На наружную границу полученного влажного пятна по окружности наносят несколько капель раствора ализарина, выдерживают над склянкой с концентрированным раствором аммиака и высушивают. При этом на фиолетовом фоне пятна по краям наблюдается красное окрашивание, связанное с образованием комплекса алюминия с ализарином.

Фиолетовая окраска фона связана с окраской свободного ализарина в присутствии

аммиака.

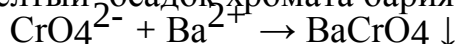
При выполнении задачи до нанесения капли раствора, содержащего алюминий, на фильтровальную бумагу наносят 1-2 капли раствора $K_4[Fe(CN)_6]$ для устранения мешающего действия Fe^{3+} и Cr^{3+}

Люминесцентная реакция с 2,3-оксинафтойной кислотой. На фильтровальную бумагу, пропитанную 2,3-оксинафтойной кислотой и гексамети лентетрамином (уротропин), наносят каплю раствора соли алюминия и помещают под ультрафиолетовое излучение (лампа «Хроматоскоп», $\lambda = 254$ нм). При этом наблюдается голубое свечение пятна на зеленом фоне, которое связано с люминесценцией хелатного комплекса алюминия с 2,3- оксинафтойной кислотой.

Аналогичное свечение дает борная кислота и её соли. Мешающее действие оказывают ионы Fe^{3+} и Cr^{3+} , гасящие люминесценцию. В их присутствии целесообразно промыть пятно, поместив 1—2 капли воды в его центр. Вследствие радиального перемещения ионов алюминия к периферии образуется голубое светящееся кольцо по краю пятна.

5.2.Реакции Cr^{3+} -ионов. Водные растворы солей хрома имеют зеленую или фиолетовую окраску.

Реакция образования хромат-иона. К 2—3 каплям раствора соли хрома (III) прибавляют 4—5 капель 2 М раствора NaOH, 5—6 капель 3 % раствора H_2O_2 и нагревают на водяной бане до образования желтой окраски реакционной смеси, что свидетельствует о наличии в растворе иона CrO_4^{2-} . Для доказательства образования хромат-иона к полученному раствору добавляют несколько капель 6 М раствора уксусной кислоты до pH = 4—5 (контроль по универсальной индикаторной бумаге), после чего осаждают раствором соли бария желтый осадок хромата бария:

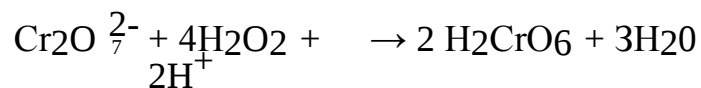


Реакцию применяют также для удаления хромат-ионов из реакционной смеси в систематическом анализе катионов III аналитической группы.

Образование надхромовой кислоты. Реакция используется для дробного обнаружения ионов Cr^{3+} в присутствии всех остальных катионов III группы. 2—3 Капли раствора, содержащие ионы хрома (PI), подкисляют несколькими каплями 6 М азотной кислоты, прибавляют избыток (5—6 капель) раствора $KMnO_4$ и нагревают на водяной бане в течение 1—2 минут. Фиолетовая окраска раствора указывает на то, что взятого количества перманганата хватило для окисления всех имеющихся в растворе восстановителей (в том числе и Cr^{3+} до $Cr_2O_7^{2-}$). В противном случае следует добавить ещё 1—2 капли раствора перманганата и повторить операцию. Добившись фиолетовой окраски, осадок образовавшегося диоксида марганца центрифугируют и отбрасывают. Центрифугат охлаждают под водопроводной водой, прибавляют к нему 8—10 капель изоамилового спирта и несколько капель раствора пероксида водорода. При

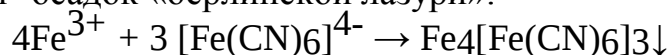
этом избыток перманганата

восстанавливается до бесцветного иона Mn^{2+} , а Cr^{2+} образуют надхромовую кислоту (H_2CrO_6), которая экстрагируется в органическую фазу, окрашивая слой спирта в синий цвет. В водном растворе надхромовая кислота неустойчива и быстро разлагается. Образование H_2CrO_6 протекает по реакции:



3.3 .Реакции Fe^{3+} -ионов. Водные растворы солей железа (III) имеют желтую окраску.

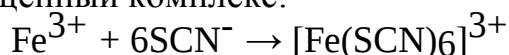
Реакция с $K_4[Fe(CN)_6]$. Гексацианоферрат железа (II) образует с ионами Fe^{3+} темно-синий осадок «берлинской лазури»:



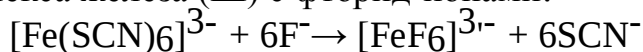
Реакция проводится в слабокислых или нейтральных растворах ($pH = 3—7$) строго специфична и позволяет дробно обнаруживать ион Fe^{3+} в присутствии других катионов. Для её осуществления смешивают несколько капель исследуемого раствора, 1 каплю 2 М HCl и 1—2 капли раствора $K_4[Fe(CN)_6]$.

Реакция с SCN-ионами. Роданид аммония (NH_4SCN) или калия ($KSCN$)

дают с ионами Fe^{3+} комплексные соединения, окрашивающие раствор в кроваво-красный цвет. В зависимости от соотношения $[Fe^{3+}]/[SCN^-]$ могут образовываться комплексы различного состава, содержащие 1—6 роданид-ионов в качестве лигандов. При избытке реагента образуется координационно насыщенный комплекс:



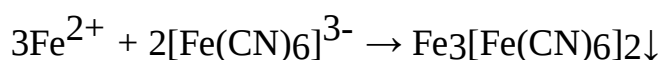
К 2-3 каплям раствора соли железа (III) добавляют 1—2 капли раствора роданида аммония или калия и наблюдают красное окрашивание. Если затем на полученный окрашенный раствор подействовать фторидом аммония (или натрия), окраска исчезает вследствие образования более прочного бесцветного комплекса железа (III) с фторид-ионами:



3.4. Реакции Fe^{2+} -ионов. Водные растворы солей железа (II) окрашены в бледно-зеленый цвет.

Реакция с $K_3[Fe(CN)_6]$. Гексацианоферрат железа (III) образует с ионами Fe^{2+} синий

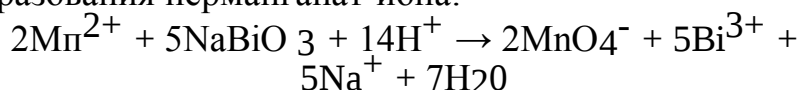
осадок «турнбулевой сини»:



Реакция проводится аналогично реакции, строго специфична и позволяет дробно определять ион Fe^{2+} в присутствии других катионов. Растворы солей железа (II) легко окисляются на воздухе, поэтому раствор для испытаний готовят непосредственно перед опытом, растворяя несколько кристаллов сухого $FeSO_4$ в небольшом-количестве воды.

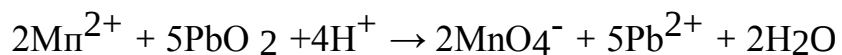
3.5. Реакции Mn^{2+} -ионов. Водные растворы солей марганца (II) бесцветны.

Реакция с висмутатом натрия. К 1—2 каплям раствора соли марганца прибавляют 3—4 капли 6 М раствора азотной кислоты и 5—6 капель воды, после чего вносят в раствор с помощью стеклянной лопатки немного порошка $NaBiO_3$. После перемешивания центрифугируют избыток висмутата натрия и наблюдают малиновую окраску центрифугата, возникающую в результате образования перманганат-иона:



Реакция протекает без нагревания.

Реакция с диоксидом свинца. Реакцию окисления Mn^{2+} до MnO_4^- с помощью диоксида свинца (PbO_2) проводят аналогично реакции с висмутатом натрия, но при нагревании на водяной бане в течение 1—2 минут:



3.6. Реакции Zn^{2+} -ионов. Водные растворы солей цинка бесцветны.

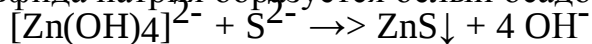
Реакция с дитизоном. Дитизон (дифенилтиокарбазон) в щелочной среде образует с ионами Zn^{2+} внутрикомплексное соединение, окрашенное в малиново-красный цвет.

Реакция может быть применена для дробного обнаружения ионов Zn^{2+} в присутствии других катионов III аналитической группы.

К 15—20 каплям раствора, содержащего ионы цинка, добавляют 1 мл 6 М раствора NaOH и 10 капель 3 % раствора пероксида водорода. Раствор перемешивают и нагревают на водяной бане до прекращения выделения пузырьков газа. Пипеткой помещают 1—2

капли полученного раствора (в случае присутствия других катионов III группы суспензии с осадком малорастворимых гидроксидов) на полоску фильтровальной бумаги и по периферии влажного пятна наносят раствор дитизона в хлороформе. В присутствии цинка наблюдается малиново-красное окрашивание. В отсутствие ионов цинка имеет место оранжевое окрашивание, свойственное свободному дитизону в щелочной среде. Для наглядности следует проделать «холостой опыт», для чего наносят на бумагу 2—3 капли 2 М раствора NaOH и раствор дитизона.

Реакция с сульфидом натрия. При действии на сильнощелочной раствор соли цинка раствора сульфида натрия образуется белый осадок ZnS:

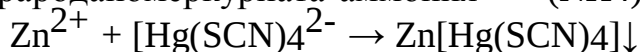


Реакцию можно проводить в присутствии катионов III группы.

К 15—20 каплям раствора, содержащего ионы цинка, добавляют 1 мл 6 М раствора NaOH и 10 капель 3 % раствора пероксида водорода. Раствор перемешивают и нагревают на водяной бане до прекращения выделения пузырьков газа. К полученному раствору добавляют несколько капель раствора Na₂S и наблюдают образование белого осадка.

В случае присутствия других катионов III аналитической группы осадок, образующийся при действии щелочи и пероксида, перед добавлением сульфида аммония центрифугируют и отбрасывают.

Микрорекристаллокопическая реакция с тетрароданомеркуриатом аммония. Одну каплю раствора соли цинка помещают на предметное стекло, добавляют 1 каплю 2 М раствора уксусной кислоты и 1 каплю раствора тетрароданомеркуриата аммония — (NH₄)₂[Hg(SCN)₄]:



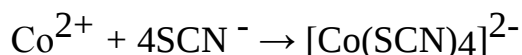
Затем рассматривают образовавшиеся в результате реакции характерные

кристаллы в виде крестов и дендритов под микроскопом.

Обнаружению ионов цинка по этой реакции мешает присутствие ионов Co²⁺, дающих нехарактерные кристаллы Co[Hg(SCN)₄] синего цвета.

3.7. Реакции Co²⁺-ионов. Водные растворы солей кобальта (II) имеют розовую окраску.

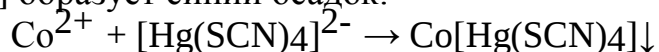
Реакция с SCN⁻-ионами. Роданид аммония (NH₄SCN), взятый в избытке, образует с ионом Co²⁺ окрашенное в синий цвет комплексное соединение по реакции:



К 2—3 каплям раствора соли кобальта (II) добавляют 8—10 капель насыщенного раствора NH₄SCN, 5—6 капель изоамилового спирта и взбалтывают. Образующийся в результате реакции неустойчивый в воде роданидный комплекс кобальта экстрагируется в спиртовой слой, окрашивая его в синий цвет.

Реакции мешает присутствие иона Fe³⁺, дающего с роданидом аммония кроваво-красную окраску, на фоне которой невозможно наблюдать синюю окраску комплекса кобальта. С целью устранения мешающего действия ионов Fe³⁺ их связывают (маскируют) в прочный бесцветный фторидный комплекс [FeF₆]³⁻, добавляя в реакционную смесь несколько капель раствора фторида аммония.

Реакция с тетрароданомеркуриатом аммония. Ион Co²⁺ при взаимодействии с (NH₄)₂[Hg(SCN)₄] образует синий осадок:



Для ускорения реакции добавляют небольшое количество соли цинка, который быстро образует белый осадок Zn[Hg(SCN)₄] и тем самым

индуцирует выпадение синего комплекса кобальта. В результате наблюдают образование осадка голубого цвета.

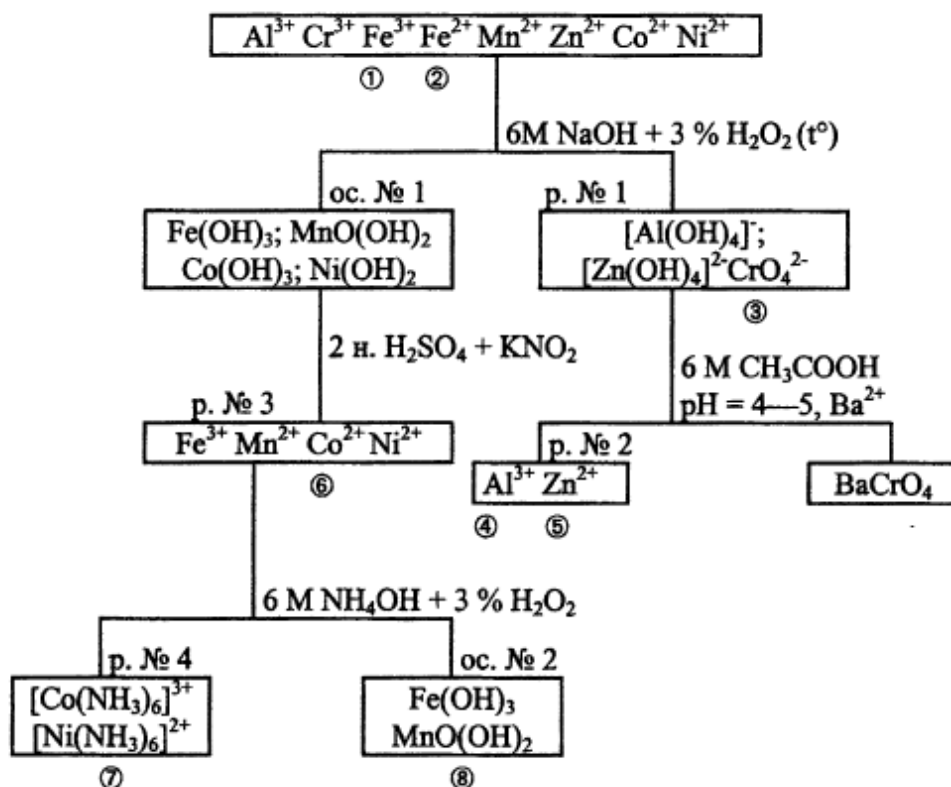
К 2—3 каплям раствора соли кобальта (II) прибавляют равный объем раствора $(\text{NH}_4)_2[\text{Hg}(\text{SCN})_4]$, охлаждают под водопроводной водой и протирают стенки пробирки стеклянной палочкой. Если при этом не образуется по реакции синий осадок, то в пробирку добавляют 1 каплю раствора соли цинка и вновь протирают стенки пробирки стеклянной палочкой — при этом выпадает голубой осадок, содержащий тетрароданомеркуриаты кобальта и цинка.

3.8. Реакции Ni^{2+} ионов. Водные растворы солей никеля имеют зеленую окраску.

Реакция с диметилглиоксимом (реактив Чугаева). К 1—2 каплям раствора соли никеля добавляют 4-6 капель 2 М раствора NH_4OH и 2—3 капли спиртового раствора диметилглиоксима. Образуется ярко-красный осадок внутрикомплексной соли — диметилглиоксимата никеля.

Контрольные вопросы

1. Перечень катионов, входящих в третью аналитическую группу.
2. Реакции на ионы никеля и кобальта?
3. Реакции на ионы цинка и марганца?
4. Реакции на ионы железа (II) и железа (III)?



5. Реакции на катионы хрома и алюминия? Форма контроля:
 Проверка и защита отчета по лабораторной работе, ответы на контрольные вопросы

Лабораторная работа № 4 Анализ смеси катионов III группы

Количество часов на выполнение: 2 час, из них на практическую подготовку 2 часа. Цель работы: Освоить систематический анализ катионов III аналитической группы. Задание: выполнить, указанный в методике ход анализа, определить присутствующие ионы. записать наблюдения и уравнения реакций, оформить отчет.

Оборудование, материалы, инструменты: описаны в методике выполнения.

Методика выполнения задания

Систематический ход анализа катионов III аналитической

В приведенном методе для разделения катионов III группы на отдельные подгруппы используется **группы** действие избытка щелочи в присутствии пероксида водорода (H_2O_2). Схема систематического хода анализа катионов III группы приведена на рисунке и показывает последовательность проведения

отдельных операций.

Рис. . Схема систематического хода анализа катионов III аналитической группы

Обнаружение ионов Fe^{3+} и Fe^{2+} должно быть проведено до разделения катионов III

группы на подгруппы, так как при действии пероксида водорода ионы двухвалентного железа окисляются до степени окисления +3.

1. Обнаружение ионов Fe^{3+} проводят с помощью гексацианоферрата (II) калия. Наличие синего осадка «берлинской лазури» подтверждает присутствие ионов железа (III) в исследуемом растворе.

2. Ион Fe^{2+} обнаруживают действием $\text{K}_3[\text{Fe}(\text{CN})_6]$ в отдельной пробе по реакции 4.1).

Синий осадок указывает на присутствие ионов железа (II) в исследуемом растворе.

Разделение катионов III группы на две подгруппы осуществляют следующим образом: к 25—30 каплям исследуемого раствора добавляют несколько капель 6 М раствора NaOH до сильнощелочной реакции ($\text{pH} > 11$ по универсальной индикаторной бумаге), 10—15 капель 3 % раствора H_2O_2 и нагревают на водяной бане до прекращения выделения пузырьков газа. При этом образуется бурый осадок (ос. № 1), в состав которого входят $\text{Fe}(\text{OH})_3$, $\text{MnO}(\text{OH})_2$, $\text{Co}(\text{OH})_3$ и $\text{Ni}(\text{OH})_2$. В растворе (р. № 1) остаются гидрокомплексы алюминия и цинка, а также хромат-ион, окрашивающий раствор в желтый цвет. Осадок центрифугируют и оставляют для дальнейших исследований, а из отдельной порции центрифугата (р. № 1) определяют хромат-ион.

3. Желтая окраска центрифугата (р. № 2- 1) свидетельствует о присутствии

Ba
CrO

4
3

в нем иона CrO_4^{2-} , а значит и наличия иона Cr^{3+} в первоначальном растворе (задаче).

Проверяют это заключение в отдельных порциях раствора с помощью реакции, подкислив раствор 6 М раствором CH_3COOH до $\text{pH} = 4-5$ (по универсальной индикаторной бумаге), либо по реакции образования надхромовой кислоты, подкислив раствор № 1 2 н. раствором H_2SO_4 до обесцвечивания фенолфталеина. Образование желтого осадка BaCrO_4 в первом случае и окрашивание слоя изоамилового спирта в синий цвет во втором подтверждает сделанный ранее вывод о присутствии ионов Cr^{3+} в анализируемом растворе.

Далее хромат-ион осаждают из всего объема раствора № 1 в виде BaCrO_4 , осадок центрифугируют и отбрасывают. Центрифугат (р. № 2) исследуют на присутствие ионов алюминия (п. 4) и цинка (п. 5).

4. К 4—5 каплям уксуснокислого раствора (р. № 2) добавляют 4—5 капель насыщенного раствора NH_4Cl , несколько капель 6 М раствора NH_4OH (до $\text{pH} = 9$) и нагревают на водяной бане. Образование белого хлопьевидного осадка $\text{Al}(\text{OH})_3$ указывает на присутствие ионов Al^{3+} .

В случае отсутствия ионов хрома ионы алюминия можно обнаружить непосредственно из сильнощелочного раствора (р. № 1), добавив к нескольким его каплям насыщенный раствор хлорида аммония до образования белого осадка гидроксида алюминия.

Подтверждают наличие ионов Al^{3+} реакцией с ализарином, либо люминесцентной реакцией с 2,3-оксинафтойной кислотой.

5. В другой порции раствора № 2 микрокристаллоскопической реакцией с тетрароданомеркуриатом аммония подтверждают присутствие ионов Zn^{2+} в исследуемом растворе.

Обнаружить ионы цинка можно и из щелочного раствора (р. № 1) с помощью реакций с дитизоном и сульфидом натрия.

Полученный после разделения на подгруппы осадок (ос. №1) промывают дистиллированной водой, для чего к осадку добавляют 1 мл воды, перемешивают и центрифугируют. Центрифугат отбрасывают, а осадок исследуют на присутствие катионов кобальта, никеля и марганца.

Промытый осадок № 1 растворяют при нагревании на водяной бане в 8—10 каплях 2 н. H_2SO_4 , добавив 2—3 капли, раствора KNO_2 ($NaNO_2$) для восстановления Co^{3+} и Mn^{4+} до степени окисления +2, и полученный раствор (р. № 3) исследуют на присутствие ионов

Co^{2+} (п. 6).

6. В отдельной порции раствора № 3 обнаруживают ион кобальта по реакции . В случае присутствия ионов Fe^{3+} их связывают фторидом аммония в прочный бесцветный комплекс $[\text{FeF}_6]^{3-}$. Синяя окраска спиртового слоя указывает на присутствие в исследуемом растворе ионов Co^{2+} .

К оставшемуся раствору № 3 добавляют 6 М раствор NH_4OH до $\text{pH} \sim 9$ (по универсальной индикаторной бумаге), вносят 4—5 капель 3 % раствора H_2O_2 и нагревают на водяной бане до превращения выделения пузырьков газа. Образовавшийся осадок гидроксидов железа (III) и марганца (IV) (ос. № 2) центрифугируют, а в отдельной порции центрифугата (р. № 4) обнаруживают ионы Ni^{2+} по реакции (п.7).

7. К 1—2 каплям раствора № 4, содержащего аммиакаты никеля и кобальта, добавляют 2—3 капли спиртового раствора диметилглиоксима - ярко - красный осадок указывает на присутствие ионов Ni^{2+} .

Осадок гидроксидов железа (III) и марганца (IV) (ос. № 2) промывают водой и исследуют.

8. К 2—3 каплям суспензии осадка № 2 в 15—20 каплях воды добавляют 5 капель 6 М раствора HNO_3 , 10 капель воды и немного порошка висмутата натрия. Смесь перемешивают и отделяют избыток NaBiO_3 центрифугированием. Малиновая окраска центрифугата указывает на присутствие ионов марганца в исследуемом растворе. Для обнаружения ионов Mn^{2+} можно также применить реакцию с диоксидом свинца , но проводить её следует при нагревании.

Контрольные вопросы

1. Системный анализ третьей группы ?
2. Какие ионы определяются без разделения?
3. Для открытия какого иона используется диметилглиоксим?
4. Для открытия каких ионов используется висмутат натрия?
5. Чем связывают катионы железа, мешающих обнаружению кобальта?
6. Как определяются катионы алюминия?

Форма контроля:

Проверка и защита отчета по лабораторной работе, ответы на контрольные вопросы

Лабораторная работа № 5-6

Изучение характерных реакций катионов IV и V аналитических

груп
п.

Количество часов на выполнение: 4 часа, из них на практическую подготовку 4

часа.

Цель работы: освоение методов открытия катионов IV и V аналитических групп Задание: выполнить, указанные в методике

качественные реакции, записать наблюдения и уравнения реакций, оформить отчет.

Оборудование, материалы, инструменты: описаны в методике выполнения Методика выполнения задания

21

4. Реакции обнаружения катионов IV и V группы

IV группа катионов.

1-я подгруппа:

Сульфиды не образуют тиосолей при действии $(\text{NH}_4)_2\text{Sn}$
 Cu^{2+} , Cd^{2+} , Bi^{3+} , Hg^{2+} , Pb^{2+} , и др.

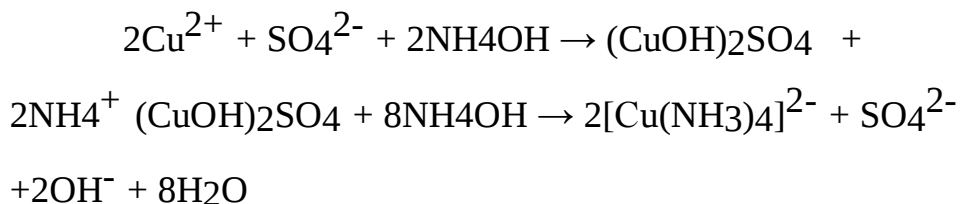
2-я подгруппа:

Сульфиды растворяются $(\text{NH}_4)_2\text{S}_{\text{п}}$

С образованием тиосолей: As^{3+} , As^{5+} , Sb^{3+} , Sb^{5+} , Sn^{2+} , Sn^{4+} и др.

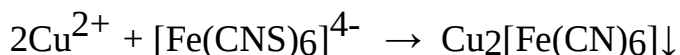
V группа катионов. Хлориды нерастворимы в воде и разбавленных кислотах: Ag^+ , Hg_2^{2+} , Pb^{2+} и др.

4.1. Реакции Cu^{2+} -ионов. Растворы солей меди (II) окрашены в голубой цвет. *Реакция с гидроксидом аммония.* Раствор NH_4OH , прибавленный в небольшом количестве к раствору соли меди (II), образует основную соль, например $(\text{CuOH})_2\text{SO}_4$, зеленоватого цвета. В избытке аммиака ($\text{pH} > 9$) образуется аммиачный комплекс меди интенсивно-синего цвета:



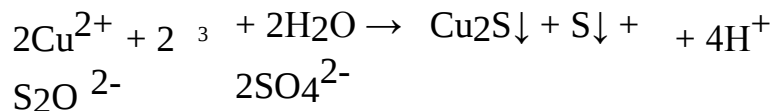
Аммиачный комплекс меди при подкислении разрушается вследствие связывания NH_3 ионами H^+ с образованием более устойчивого комплекса NH_4^+ . При этом синяя окраска раствора переходит в голубую (цвет Ориона).

Реакция с $\text{K}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6]$. Гексацианоферрат(II) калия $\text{K}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6]$ при $\text{pH} \sim 7$ образует с ионами меди (II) красно-бурый осадок гексацианоферрата(II) меди:



Осадок нерастворим в разбавленных кислотах, но растворяется в аммиаке с образованием комплексного соединения $[\text{Cu}(\text{NH}_3)_4]^{2+}$.

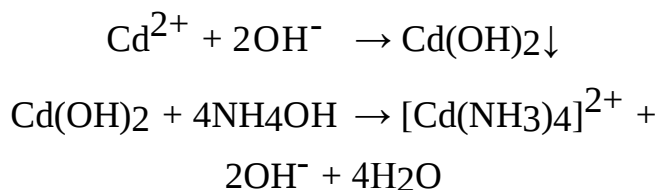
Реакция с тиосульфатом натрия. Тиосульфат натрия $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$, прибавленный к подкисленному раствору соли меди, образует бесцветное комплексное соединение. Если полученный раствор нагреть, образуется темнобурый осадок смеси Cu_2S с серой:



Эта реакция может быть использована для отделения Cu^{2+} от Cd^{2+} при действии тиосульфата натрия в кислой среде.

4.2. Реакции Cd^{2+} -ионов. Водные растворы солей кадмия бесцветны.

Реакция с гидроксидом аммония. Раствор NH_4OH образует с Cd^{2+} белый осадок $\text{Cd}(\text{OH})_2$, растворимый в избытке аммиака с образованием аммиачного комплекса:



Комплекс $[\text{Cd}(\text{NH}_3)_4]^{2+}$ бесцветен в отличие от аммиаката меди. Образование аммиакатов меди и кадмия используют для отделения Cu^{2+} и

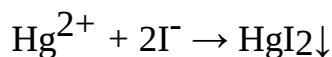
Cd^{2+} от Bi^{3+} , который при действии NH_4OH образует осадок основной соли.

Реакция с глицерином. Отделение Cd^{2+} от Cu^{2+} , Pb^{2+} и Bi^{3+} осуществляется при помощи глицерина $\text{CH}_2\text{OH}-\text{CHOH}-\text{CH}_2\text{OH}$, т. к. глицерин препятствует осаждению Cu^{2+} , Pb^{2+} и Bi^{3+} едкими щелочами вследствие образования соответствующих глицериновых комплексов — глицератов. Если к раствору соли меди (II) прибавить глицерин и подействовать NaOH , то осадок $\text{Cu}(\text{OH})_2$ не выпадает, а образуется темно-синий раствор глицерата меди.

Такие же соединения, но бесцветные, образуют Pb^{2+} и Bi^{3+} . Ионы Cd^{2+} глицерата не образуют, но осаждаются щелочью в виде гидроксида белого цвета — $\text{Cd}(\text{OH})_2$.

4.3. Реакции Hg^{2+} -ионов. Водные растворы солей ртути (II) бесцветны. 22

Реакция с иодидом калия. Иодид калия KI образует с Hg^{2+} оранжево-красный осадок HgI_2 :

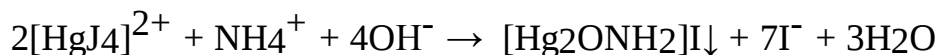


Каплю 0,1 М раствора KI наносят на фильтровальную бумагу. Затем в центр капли помещают 1—2 капли раствора, содержащего соль ртути (II). На бумаге образуется оранжево-красное пятно HgI_2 . Осадок HgI_2 растворяется в избытке KI с образованием

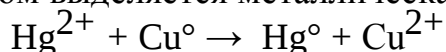
комплексного иона $[\text{HgI}_4]^{2+}$ светло-желтого цвета.

Реакцию можно проводить в пробирке. Для этого к 2—3 каплям раствора соли ртути (II) добавляют по каплям раствор KI до образования оранжевого осадка HgI_2 и его последующего растворения по реакции.

Если к полученному раствору комплекса прибавить одну каплю NH_4Cl и несколько капель концентрированного раствора NaOH , то образуется красно-бурый осадок (реакция Несслера):



Реакция с медью. Металлическая медь вытесняет ионы ртути из растворов ее солей. При этом выделяется металлическая ртуть:



Медную проволоку (или пластинку) помещают в фарфоровую чашку, добавляют 2—3 капли 6 М HNO_3 и 1—2 капли раствора соли ртути (II).

Образуется «серебряная» амальгама ($\text{Hg}^0\text{—Cu}^0$).

Реакция с дифенилкарбазидом. Дифенилкарбазид $\text{O}=\text{C}(\text{NH—NH—C}_6\text{H}_5)_2$ образует с растворами солей ртути осадок фиолетового или синего цвета. Чувствительность этой реакции понижается в сильноокислых растворах. В нейтральных или уксуснокислых растворах окрашенные соединения с дифенилкарбазидом образуют Cu^{2+} , Fe^{3+} , Co^{2+} и др. К 8-10 каплям раствора, содержащего соль ртути (II), добавить 0,2 М раствор HNO_3 до pH

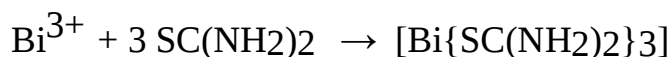
3 и 3—4 капли раствора дифенилкарбазида. Образуется сине-фиолетовый осадок внутрикомплексного соединения ртути и дифенилкарбазида. Реакции мешают ионы ртути (I) и хлориды.

4.4. Реакции Bi^{3+} -ионов. Растворы солей висмута бесцветны.

Реакция гидролиза. Гидролиз — одна из характерных реакций катионов Bi^{3+} . При сильном разбавлении водой растворов солей висмута, например BiCl_3 , выпадает белый осадок основной соли BiOCl (формула отражает формальный состав осадка). Реакция идет ступенчато, полученный осадок растворяется в кислотах.

Реакция с тиомочевинной. Тиомочевина $\text{SC}(\text{NH}_2)_2$ при действии на азотнокислые растворы солей висмута образует комплексные ионы $[\text{Bi}\{\text{SC}(\text{NH}_2)_2\}_3]^{3+}$ желтого цвета.

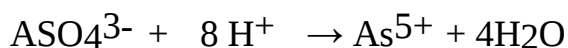
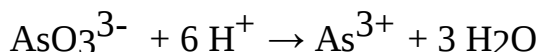
К 8—10 каплям раствора, содержащего ионы Bi^{3+} , добавляют 2—3 капли 2 М раствора HNO_3 и 10 капель раствора тиомочевины. Раствор окрашивается в желтый цвет



4.5. Реакции мышьяка ионов Водные растворы солей мышьяка бесцветны.

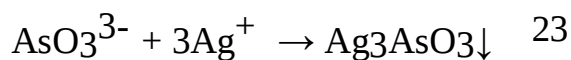
При работе с соединениями мышьяка необходимо соблюдать особую осторожность> так как все они очень ядовиты!

В водных растворах мышьяк (III) и мышьяк (V) образуют анионы AsO_3^{3-} и AsO_4^{3-} , которые при подкислении соляной кислотой переходят в катионы:



Реакции арсенит-ионов AsO_3^{3-} .

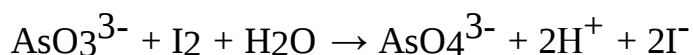
Реакция с AgNO_3 . Нитрат серебра образует с ионами AsO_3^{3-} 3 желтый осадок арсенита
серебра:



Осадок растворяется в HNO_3 и NH_4OH . При растворении осадка в NH_4OH образуются комплексные ионы $[\text{Ag}(\text{NH}_3)_2]^+$.

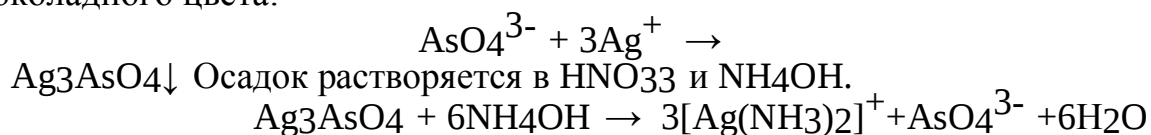
Реакция с йодной водой. Раствор йода окисляет арсенит-ионы AsO_3^{3-} в арсенат-ионы

AsO_4^{3-} , а сам йод восстанавливается до иодид-ионов и раствор обесцвечивается:

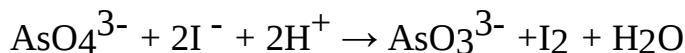


Реакции арсенат-ионов AsO_4^{3-} .

Реакция с AgNO₃. Нитрат серебра образует с ионами AsO₄³⁻ 4 осадок арсената серебра шоколадного цвета:



Реакция с KI. Арсенат-ионы при взаимодействии с иодидом калия окисляют иодид-ионы до свободного йода и раствор окрашивается в желтый цвет:



К нескольким каплям раствора арсената натрия, подкисленного 6 М HCl, добавляют 3—5 капель раствора KI и наблюдают желтое окрашивание. Чувствительность реакции можно повысить добавлением крахмала (синее окрашивание) или путем экстрагирования выделившегося йода органическим растворителем — бензолом, хлороформом (фиолетовое окрашивание).

Реакция с магниевой смесью. Магнелиальная смесь (MgCl₂ + NH₄OH + NH₄Cl) образует с арсенат-ионами белый кристаллический осадок арсената магния-аммония:



К 8—10 каплям раствора, содержащего арсенат-ионы, добавляют равный объем магниевой смеси и перемешивают. Магнелиальную смесь готовят в отдельной пробирке, смешивая равные объемы растворов соли магния, гидроксида и хлорида аммония.

Образующийся при стоянии осадок растворим в минеральных кислотах, но не растворим в растворе аммиака.

Реакция с молибденовой жидкостью. Молибденовая жидкость (раствор молибдата аммония (NH₄)₂MoO₄ в азотной кислоте, содержащей нитрат аммония) образует с арсенат-ионами желтый кристаллический осадок арсеномолибдата аммония, растворимый в щелочах и гидроксиде аммония. Осадок также растворим в избытке арсенат-ионов. Поэтому для реакции требуется избыток молибденовой жидкости.

К 8—10 каплям исследуемого раствора добавляют избыток молибденовой жидкости (~ 1,5 мл) и несколько минут нагревают на водяной бане.

Реакции с молибденовой жидкостью и магниевой смесью используют для обнаружения арсенат-ионов в ходе анализа. Аналогичный осадок образует ион PO₄³⁻, но на холоду.

4.6. Реакции ионов сурьмы. Растворы солей сурьмы бесцветны.

Сурьма, как и мышьяк, проявляет степени окисления +3 и +5. Водные растворы солей сурьмы при подкислении хлороводородной кислотой образуют комплексные ионы [SbCl₆]³⁻ и [SbCl₆]⁻.

Реакция гидролиза. Для солей сурьмы (III) и (V) характерна реакция гидролиза. При разбавлении водой образуются белые осадки основных солей SbOCl или SbO₂Cl.

В отличие от BiOCl осадок SbOCl растворяется в винной кислоте.

Реакция с тиосульфатом натрия. Тиосульфат натрия Na₂S₂O₃ в слабокислой среде образует с ионами сурьмы (III) красно-кирпичный осадок сероокиси сурьмы Sb₂OS₂:

К 8—10 каплям раствора, содержащего сурьму, добавляют 2—3 капли 2М раствора уксусной кислоты и 3—4 капли 0,1 М раствора Na₂S₂O₃. Смесь нагревают на водяной бане.

Реакция с фосфорномолибденовой кислотой. Фосфорномолибденовая кислота $\text{H}_3 [\text{PMo}_{12}\text{O}_{40}] \cdot x\text{H}_2\text{O}$ содержит молибден (IV), который в присутствии сурьмы (III) может восстанавливаться с образованием гетерополисини (смесь различных соединений молибдена).

К 8—10 каплям раствора, содержащего сурьму, добавляют 2 капли 0,1 М раствора HCl , 0,5 мл 5 % раствора фосфорномолибденовой кислоты и несколько капель изоамилового спирта. Смесь встряхивают несколько раз. При наличии сурьмы слой изоамилового спирта окрашивается в синий цвет.

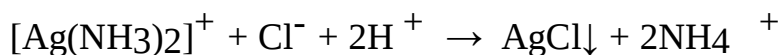
Реакцию можно выполнять капельным способом. На кусочек фильтровальной бумаги наносят 1—2 капли раствора фосфорномолибденовой кислоты, высушивают и добавляют 1 кашпо исследуемого раствора. Затем выдерживают бумагу в парах воды. В присутствии сурьмы (III) появляется синяя окраска.

Реакции Ag –ионов. Водные растворы солей серебра бесцветны.

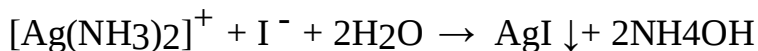
Реакции с галогенидами. Растворы хлоридов, бромидов и йодидов (ионы Cl⁻, Br⁻, I⁻) образуют с ионами серебра творожистые осадки: белый AgCl, бледно-желтый AgBr и желтый AgI. Осадки не растворяются в HNO₃.

Осадок AgCl растворяется в NH₄OH с образованием аминокомплекса [Ag(NH₃)₂]⁺. Эту реакцию используют для отделения AgCl от Hg₂Cl₂ в ходе анализа. В отличие от хлорида серебра, бромид серебра незначительно растворим в растворе аммиака, а AgI не растворяется в NH₄OH.

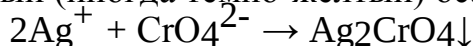
Для обнаружения ионов серебра в ходе анализа раствор аминокомплекса серебра разделяют на две части. К одной части добавляют каплю фенолфталеина и по каплям 2 М раствор HNO₃ до кислой реакции (до исчезновения красной окраски) и еще 1—2 капли избытка. Раствор становится мутным вследствие образования AgCl:



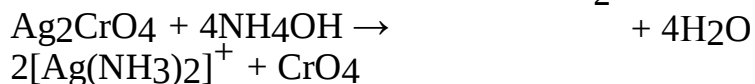
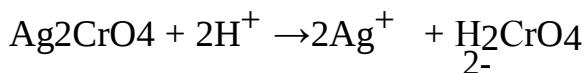
К другой части раствора аммиачного комплекса серебра добавляют 2—3 капли разбавленного раствора KJ. Образуется желтый осадок AgI:



Реакция с хроматом калия. Хромат калия K₂CrO₄ образует с ионами серебра кирпично-красный (иногда темно-желтый) осадок хромата серебра:



Осадок растворяется в азотной кислоте и гидроксиде аммония, но не растворяется в уксусной кислоте.



Реакция со щелочами. Едкие щелочи NaOH и KOH осаждают из растворов солей серебра бурый осадок Ag₂O, который образуется при разложении гидроксида серебра:

Осадок Ag₂O образуется и при действии NH₄OH на ионы серебра, но быстро растворяется в избытке аммиака.

Реакции Hg₂ –ионов. Водные растворы солей ртути (I) бесцветны.

Растворы солей ртути (I) содержат группировку —Hg—Hg—, в которой ртуть двухвалентна. В этой группировке одна единица валентности затрачивается на связь между атомами ртути, поэтому формальная степень окисления ртути равна +1.

Реакция с гидроксидом аммония. Гидроксид аммония NH₄OH взаимодействует с солями ртути (I) с образованием белого осадка комплексного амидного соединения ртути (I), которое разлагается с выделением мелкодисперсной металлической ртути черного цвета:



↓

$[\text{HgNH}_2]\text{Cl} + \text{Hg} \downarrow$

Реакция с хлоридом олова (II). Хлорид олова (II) SnCl_2 восстанавливает ионы одновалентной ртути в солянокислой среде:

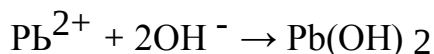
$$\text{Hg}_2\text{Cl}_2 + \text{SnCl}_2 \rightarrow 2\text{Hg} \downarrow + \text{SnCl}_4$$

Дифенилкарбазид $\text{O}=\text{C}(\text{NH}-\text{NH}-\text{C}_6\text{H}_5)_2$ образует с ионами ртути (I) синий осадок или окрашивает растворы солей ртути (I) в интенсивно-синий цвет.

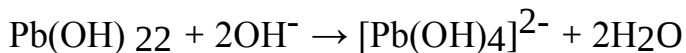
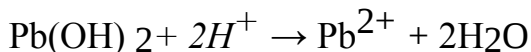
Реакции Pb^{2+} -ионов. Водные растворы солей свинца бесцветны.

Реакция со щелочами. Растворы **NaOH**, **KOH** и **NH₄OH** образуют с ионами свинца белый

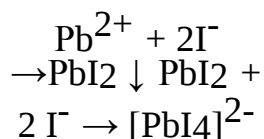
осадок гидроксида
свинца:



Осадок обладает амфотерными свойствами — растворяется в кислотах и в избытке щелочи с образованием гидроксокомплекса:



Реакция с иодидом калия. Иодид калия образует с ионами свинца желтый осадок иодида свинца, растворимый в горячей воде, уксусной кислоте и в избытке иодида калия:



Реакция является специфической и используется для обнаружения ионов свинца.

К 2—3 каплям раствора, содержащего ионы свинца, прибавляют 1—2 капли раствора иодида калия. Затем прибавляют 8—10 капель воды и столько же 2 М раствора уксусной кислоты (до pH = 3—5) и нагревают на водяной бане до растворения осадка. После этого быстро охлаждают пробирку с раствором под струей холодной воды и наблюдают выпадение осадка иодида свинца в виде блестящих золотистых кристаллов («золотой дождь»).

Реакция с хроматом калия. Хромат калия K_2CrO_4 (или дихромат калия $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$) с ионами свинца образуют желтый осадок хромата свинца:

Среда должна быть нейтральной или слабокислой (CH_3COOH). Осадок PbCrO_4 нерастворим в CH_3COOH , но легко растворяется в щелочах.

Контрольные вопросы

1. Перечислите катионы, относящиеся к первой подгруппе IV аналитической группы.
2. Перечислите катионы, относящиеся ко второй подгруппе IV аналитической группы..
3. Перечислите катионы, относящиеся к V группе.
4. Какие катионы дают реакции с гидроксидом аммония?
5. Реагенты на ионы железа
6. На какие катионы действуют галогенид-ионы?
7. Реакции с фосфорномолибденовой кислотой?
8. Качественные реакции с хромат – ионом?
9. Реакции с дифенилкарбазидом? Форма контроля:

Проверка и защита отчета по лабораторной работе, ответы на контрольные вопросы

Лабораторная работа № 7
Анализ смеси катионов V- VI аналитической группы
Количество часов на выполнение: 2 часа, из них на практическую
подготовку 4
часа. 26

Цель работы: освоить методы анализа смеси катионов.

Задание: провести анализ смеси катионов, написать уравнения реакции,
отче оформить
т.

Оборудование, материалы, инструменты: описаны в методике
выполнения.

Методика выполнения задания

1. Систематический ход анализа смеси катионов IV и V аналитических групп (бессероводородный метод)

Систематический анализ смеси катионов основан на последовательной обработке исследуемого раствора групповыми реагентами, которые осаждают отдельные группы катионов в виде малорастворимых соединений. Осадки отделяют, промывают и с помощью соответствующих реагентов разделяют ионы на подгруппы и индивидуальные ионы. В применяемом методе анализа смеси катионов IV и V групп основными реагентами являются хлористоводородная, серная и винная кислоты, гидроксиды натрия и аммиака.

Анализируемая смесь может быть в виде раствора с осадком основных солей сурьмы и висмута, а также малорастворимых солей серебра, ртути и свинца. В анализируемых смесях катионов IV и V групп не предусматривается наличие ионов олова.

Прежде чем приступить к выполнению анализа, определяют величину pH раствора и делают предварительные заключения. При низких значениях $\text{pH} < 4$ в растворе могут быть соли сурьмы, висмута и ртути. Если раствор имеет щелочную реакцию, то в нем могут присутствовать $[\text{Pb}(\text{OH})_4]^{2-}$, $[\text{Ag}(\text{NH}_3)_2]^+$, $[\text{Cu}(\text{NH}_3)_4]^{2+}$, $[\text{Cd}(\text{NH}_3)_4]^{2+}$ и др. Мышьяк и сурьма в этом случае могут быть в виде анионов соответствующих оксикислот.

Затем отделяют катионы V группы осаждением групповым реагентом - HCl . Для этого в центрифужную пробирку отбирают 1 мл (25 капель) раствора задачи вместе с имеющимся осадком и прибавляют 2—3 капли концентрированной HCl . Перемешивают, центрифугируют и проверяют полноту осаждения хлоридов. Отделяют осадок № 1 от раствора № 1 и промывают осадок № 1 подкисленной дистиллированной водой (2 мл воды и 5 капель 2 М HCl) для понижения растворимости хлорида свинца. Перемешивают и центрифугируют. Центрифугат добавляют к раствору № 1.

1. *Обнаружение Pb^{2+} и удаление PbCl_2 .* К осадку, содержащему AgCl , Hg_2Cl_2 и PbCl_2 (ос. №1) добавляют 1—1,5 мл воды, перемешивают и нагревают на водяной бане. Горячий раствор быстро отделяют от осадка и открывают в нем ионы Pb^{2+} реакциями с KI или K_2CrO_4 . Выпадение желтого осадка PbCrO_4 или золотистых кристаллов PbI_2 указывает на присутствие ионов свинца. Если ионы свинца обнаружены, то PbCl_2 удаляют из осадка хлоридов. Для этого осадок хлоридов промывают несколько раз горячей водой до отрицательной реакции на катион Pb^{2+} в центрифугате.

2. *Обнаружение Hg_2^{2+} и отделение ионов Ag .* К отмытому от PbCl_2 осадку № 2 добавляют 6—8 капель 6 М раствора NH_4OH и хорошо перемешивают. Почернение осадка указывает на присутствие ионов ртути (I). Осадок № 3 отделяют от раствора, содержащего ионы $[\text{Ag}(\text{NH}_3)_2]^+$ (р. № 2).

3. *Обнаружение Ag .* Раствор № 2 разделяют на 2 части и открывают ионы серебра.

Затем приступают к анализу раствора № 1, предварительно удалив ионы Pb^{2+} , которые могут быть внесены с центрифугатом после промывки осадка № 1. Для этого к раствору

№ 1 добавляют 5 капель 6 н. раствора H_2SO_4 и отделяют осадок $PbSO_4$, если он образуется. Далее к центрифугату, содержащему катионы IV группы, добавляют 6 М раствор NH_4OH и 2 М раствор NH_4Cl до pH К

9. Отделяют раствор № 3 от осадка № 4

центрифугированием. В растворе № 3 открывают ионы Cu^{2+} , Cd^{2+} , AsO_4^{3-}

4,5. *Обнаружение Cu^{2+} и Cd^{2+}* из раствора аммиакатов (р. № 3) ведут глицериново-щелочным методом. К 0,5 мл раствора, содержащего аммиачные комплексы меди, кадмия и арсенат-ионы, подкисленного азотной кислотой до pH = 3—4, добавляют 5—6 капель разбавленного водой (1:1) глицерина. Затем прибавляют по каплям 6 М раствор $NaOH$ до сильнощелочной реакции (pH > 10). При добавлении $NaOH$

содержимое пробирки необходимо тщательно перемешивать. Ионы Cu^{2+} обнаруживают по темно-синей окраске раствора глицерата меди, ионы Cd^{2+} — по выпавшему осадку $\text{Cd}(\text{OH})_2$ белого цвета.

6. *Обнаружение ионов AsO_4^{3-}* проводят с помощью магнезиальной смеси или молибденовой жидкости.

Далее анализируют осадок № 4, который сначала промывают 2 мл воды. Затем добавляют избыточное количество раствора винной кислоты для отделения Bi^{3+} (ос. № 5) от Sb (III) и Hg^{2+} (р. J6 4).

7. *Обнаружение Bi^{3+}* . К осадку № 5 добавляют 2 М раствор HCl и в растворе № 5 открывают ионы висмута с помощью тиомочевины или станнита натрия по реакциям, описанным выше. Образование желтого раствора комплексных ионов висмута с тиомочевинной или черного осадка металлического висмута показывает наличие ионов висмута в анализируемой смеси.

8. *Обнаружение Sb (III).* Ведут из раствора № 4, содержащего комплексы Sb (III) и Hg (II) с винной кислотой по реакциям с тиосульфатом натрия или с фосфорномолибденовой кислотой.

9. *Обнаружение Hg^{2+}* . Проводят в другой части раствора № 4 с помощью KI по реакции или по реакции с металлической медью.

Контрольные вопросы:

1. Что такое систематический анализ?
2. Как влияет pH на разделение катионов?
3. Групповой реактив для отделения V группы?
4. Реакции обнаружения катионов сурьмы, ртути, мышьяка, меди, кадмия, серебра, свинца?

Форма контроля:

Проверка и защита отчета по лабораторной работе, ответы на контрольные вопросы

Лабораторная работа № 8

Анализ смеси катионов IV-V аналитических групп сероводородным методом

Количество часов на выполнение: 2 часа, из них на практическую подготовку 4 часа.

Цель работы: освоить качественные реакции IV-V аналитических групп сероводородным методом.

Задание: выполнить осаждение катионов сероводородом, записать наблюдения, химические уравнения, составить отчет.

Оборудование, материалы, инструменты: описаны в методике выполнения Методика выполнения задания

Общие реакции катионов IV и V аналитических групп

В отличие от катионов I, II и III аналитических групп все остальные катионы осаждаются сероводородом в хлористоводородной среде при

pH=0,5 ($[H^+] = 0,3$ моль/л) в виде сульфидов.

По растворимости сульфидов и хлоридов эти катионы делятся на три подгруппы:

1. *Подгруппа меди:* Cu^{2+} , Cd^{2+} , Hg^{2+} , Bi^{3+} . Сульфиды катионов этой подгруппы нерастворимы в сульфиде и полисульфиде аммония и в щелочах.

2. *Подгруппа мышьяка:* As^m , As^v , Sb^m , Sb^v , Sn^{2+} , Sn^{4+} . Сульфиды катионов подгруппы мышьяка растворяются в растворе полисульфида аммония $(NH_4)_2S_2$ с образованием тиосолей.

3. *Подгруппа серебра*: Ag^+ , Hg_2^{2+} , Pb^{2+} . Катионы этой подгруппы осаждаются не только сероводородом, но и хлористоводородной кислотой с образованием нерастворимых хлоридов. Это отличает катионы подгруппы серебра от катионов 1-ой и 2-ой подгрупп, хлориды которых растворимы в воде.

Поэтому катионы 3-ей подгруппы выделяют в самостоятельную аналитическую группу под номером V и называют группой хлористоводородной кислоты, или группой серебра. Большинство солей катионов V группы не растворимо в воде. Растворимы только нитраты и ацетаты.

Катионы 1-ой и 2-ой подгрупп объединяют в одну общую группу под номером IV.

В сероводородном методе анализа смеси катионов начинают с осаждения катионов V группы (Ag^+ , Hg_2^{2+} , Pb^{2+}) действием первого группового реактива — хлористоводородной кислотой (HCl). При этом катионы группы серебра выпадают в осадок и могут быть отделены от катионов всех других групп. При последующем действии сероводорода в хлористоводородной среде ($\text{pH}=0,5$) осаждаются сульфиды соединения катионов IV группы: Cu^{2+} , Cd^{2+} , Bi^{3+} , Hg^{2+} , As^{3+} , As^{5+} , Sb^{3+} , Sb^{5+} , Sn^{2+} , Sn^{4+} . Дальнейшее их деление основано на растворимости сернистых соединений в полисульфиде аммония.

Классический сероводородный метод применяется уже более века и его теоретические основы хорошо разработаны.

Одним из существенных недостатков является токсичность сероводорода. Основными факторами, влияющими на полноту осаждения сульфидов сероводородом являются величины PP сульфида и pH раствора. Концентрация осаждаемого иона не имеет существенного значения, т. к. малорастворимые сульфиды IV группы ($\text{PP} = 10^{-27} \text{—} 10^{-52}$) выпадают из сильно-разбавленных растворов.

При $\text{pH} = 5$, что соответствует $[\text{H}^+] = 0,3$ моль/л осаждаются практически все ионы этих групп.

В отличие от сульфидов катионов III группы сульфиды ионов IV группы нерастворимы в разбавленных кислотах (HCl , H_2SO_4), т. к. произведения растворимости их очень малы. Часто нерастворимые в кислоте сульфиды растворяются при добавлении окислителей (HNO_3 , H_2O_2) или комплексообразующих веществ (KCN , NH_3).

Свойства сульфидов катионов IV группы связаны с положением образующих их элементов в периодической системе Д. И. Менделеева.

Сульфиды подгруппы меди CuS , CdS , Bi_2S_3 имеют преобладающий основной характер и не растворяются в щелочах, сульфиде и полисульфиде аммония. Однако они растворимы в разбавленной HNO_3 , обладающей сильными окисляющими свойствами.

В пробирки поместить растворы солей Cu^{2+} , Cd^{2+} , Bi^{3+} , Hg^{2+} , As^{3+} , As^{5+} , Sb^{3+} , Sb^{5+} , Sn^{2+} , Sn^{4+} , подкислить хлористоводородной кислотой и пропустить ток сероводорода через раствор соли. Наблюдать образование осадка, отметить цвет. Осадки поделить пополам и проверить растворимость в полисульфиде аммония и в растворе азотной кислоты.

Контрольные вопросы

1. Условия осаждения сульфидов IV и V групп?

2. Чем различаются подгруппы IV группы?
3. Какие сульфиды растворимы в воде?
4. Какие сульфиды не растворяются в разбавленной азотной кислоте?
5. Какого цвета сульфиды катионов?

Форма контроля: проверка отчета и индивидуальное собеседование

29

Лабораторная работа № 9

Анализ анионов I-III аналитических групп.

Количество часов на выполнение: 2 часа, из них на

практическ

ую подготовку 2 часа.

Цель работы: овладеть методами открытия анионов

Задание: Выполнить качественные реакции на анионы, составить отчет, ответить на контрольные вопросы.

Оборудование, материалы, инструменты: описаны в методике выполнения Методика выполнения задания: Опыт проводится в пробирке или на часовом стекле. К нескольким каплям определяемого вещества добавляется по несколько капель реагента.

Групповым реагентом является хлорид бария в нейтральном или слабощелочном растворе. Анионы этой группы образуют малорастворимые в воде соли бария, но легко растворимые, за исключением сульфата бария, в минеральных кислотах. Соли серебра, за исключением сульфата серебра, мало растворимы в воде, но растворимы в азотной кислоте.

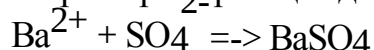
2.1. Реакция SO_4^{2-} ионов

Сульфат-ион является анионом серной кислоты. Серная кислота — сильная минеральная двухосновная кислота, образующая два ряда солей — средние и кислые.

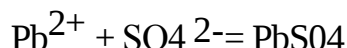
Из солей серной кислоты мало растворимы в воде соли бария, стронция, свинца и кальция, а также основные соли некоторых тяжелых металлов, которые легко растворимы в разбавленных кислотах.

В видимых растворах сульфат-ион открывают следующими реакциями:

- 1.1. К 2—3 каплям исследуемого раствора, подкисленному HCl прибавляют 5 капель раствора хлорида бария BaCl_2 : при взаимодействии с растворами, содержащими SO_4^{2-} , образует белый осадок BaSO_4 , практически нерастворимый в воде и в минеральных кислотах. Это наиболее характерная реакция для выявления сульфат-иона.



- 1.2. К нескольким каплям исследуемого раствора прибавляют несколько капель раствора нитрата свинца $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$: образует белый кристаллический осадок сульфата свинца малорастворимый в воде и минеральных кислотах, но растворимый при действии концентрированной H_2SO_4 за счет образования кислой соли $\text{Pb}(\text{HSO}_4)_2$. Сульфат свинца легко растворим в щелочах с образованием пломбита:



1.3. Реакция SO_3^{2-} -ионов

Сульфит-ион является анионом сернистой кислоты H_2SO_3 . Сернистая двухосновная кислота средней силы ($K_1 = 1,7 \times 10^{-2}$, $K_2 = 5 \times 10^{-6}$), образующая кислые и средние соли.

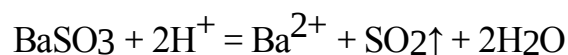
Из солей сернистой кислоты в воде растворимы лишь соли щелочных

металлов. Остальные сульфиты плохо растворимы в воде, но растворяются в HCl. При вытеснении из солей сернистая кислота разлагается на оксид серы (IV) и воду.

В большинстве реакций SO_3^{2-} -ион является восстановителем и в водных растворах постепенно окисляется до SO_4^{2-} . Для открытия сульфит-иона применяются следующие реакции с сернистой кислотой.

1.3.1. Минеральные кислоты (серная и соляная) разлагают соли с выделением оксида серы (II), который легко обнаруживается по запаху горящей серы и по

обесцвечиванию раствора иода или KMnO_4



Реакцию проводят в приборе для обнаружения газа (см. рис. 1). В одно колено прибора помещают несколько капель очень разбавленного раствора иода, окрашенного раствором крахмала

в синий цвет, в другое колено вносят несколько капель исследуемого раствора, содержащего ион

SO_3^{2-} , и прибавляют к нему раствор HCl или H_2SO_4 . Отверстие прибора закрывают SO_3^{2-} и наблюдают

обесцвечивание раствора иода. Для ускорения реакции колено SO_3^{2-} немного можно

нагреть. Раствор иода можно заменить очень разбавленным раствором KMnO_4 .

1.3.2. Восстановительные свойства иона SO_3^{2-} .

К исследуемому раствору добавить раствор иода (йодная вода) или раствор перманганата калия. обесцвечивается не только газообразным SO_2 , но и растворами сульфитов:

1.4. Реакции $\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$ -иона

Тиосульфат-ион является анионом серноватистой (тиосерной) кислоты. Серноватистая кислота неустойчивая, сильная и в свободном состоянии не выделена.

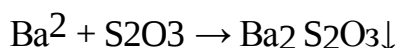


Из тиосульфатов хорошо растворимы в воде соли щелочных металлов, а также стронция, цинка, кадмия, никеля, кобальта, железа (II), марганца, остальные тиосульфата малорастворимы. Ион $\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$ обладает сильными восстановительными свойствами.

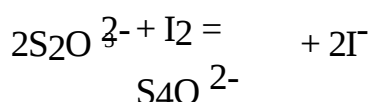
Для обнаружения тиосульфат-иона применяют следующие реакции.

1.4.1 Хлорид бария BaCl_2 образует белый кристаллический осадок тиосульфата бария, малорастворимый в воде при комнатной температуре. При нагревании растворимость этого осадка повышается.

Из концентрированного раствора осадок выпадает быстро, в разбавленных же растворах легко образуется перенасыщенный раствор. Выделению осадка способствует трение стеклянной палочки о стенки пробирки:



1.4.2. Восстановительные свойства иона $\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$. Раствор иода обесцвечивается раствором тиосульфата натрия с образованием тетраионата натрия:



Реакция раствора остается нейтральной в отличии от аналогичной реакции иода с сульфит- ионом.

1.4.3. Кислоты выделяют из растворов тиосульфатов свободную $\text{H}_2\text{S}_2\text{O}_3$, которая разлагается на SO_2 , H_2O и S .



Раствор мутнеет вследствие образования серы. Помутнение наступает скорее при нагревании раствора.

1.5. Реакция CO_3^{2-} -ионов

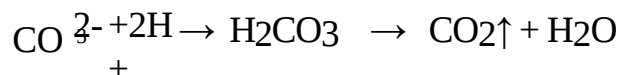
31

Карбонат-ион является анионом слабой двухосновной угольной кислоты H_2CO_3 ($K_1 = 3.5 \times 10^{-7}$, $K_2 = 5.73 \times 10^{-11}$). При получении из солей она почти полностью распадается на оксид углерода (IV) и воду. Из средних солей в воде растворимы только соли калия, натрия и аммония. Катионы остальных групп осаждаются CO_3^{2-} в виде средних и основных карбонатов, а

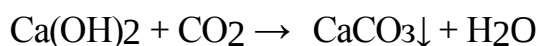
некоторые (Al^{3+} , Cr^{3+}) в виде гидроксидов.

Для качественных реакций используют раствор карбонатов натрия и калия.

1.5.1. Разбавленные минеральные кислоты, а также уксусная кислота разлагают карбонаты с выделением CO_2 .



Выделение CO_2 можно обнаружить по помутнению известковой или баритовой воды (насыщенные растворы $Ca(OH)_2$ или $Ba(OH)_2$).



Реакцию выполняют в специальном приборе, состоящем из двух колен (см. рис. 1).

1). 1—1,5 мл исследуемого раствора следует упарить до уменьшения объема в несколько раз. Затем этот раствор помещают в прибор, а в короткое колено помещают баритовую воду. В длинное колено добавляют и нагревают на водяной бане.



Помутнение раствора известковой или баритовой воды в коротком колене свидетельствует о наличии CO_3^{2-} иона. Вследствие протекания реакции

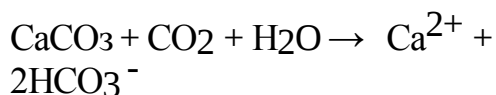


Рис 1.1 —
исследуемый
раствор; 2 —
известко-
вая
вода

раствор через некоторое

время в коротком колене может стать прозрачным. В этом случае в короткое колено необходимо добавлять еще раствор известковой воды:



Присутствие в исследуемом растворе ионов SO_4^{2-} мешают обнаружению из-за CO_3^{2-}

выделения SO_2 , который также вызывает помутнение известковой воды.

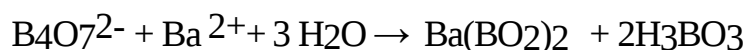
Предварительно эти ионы следует окислять до добавления кислоты растворами пероксида водорода, дихроматом или перманганатом.

1.6. Реакции B_2O_3 -ионов

Известны три кислоты, которые образует бор: ортоборная — H_3BO_3 .
 метаборная — HBO_2 и тетраборная — $\text{H}_2\text{B}_4\text{O}_7$.
 H_3BO_3 представляет собой белое кристаллическое вещество, сравнительно хорошо растворимое в воде. Соли, соответствующие ортоборной кислоте, неизвестны, они сходны по составу с метаборной или тетраборной кислотой.

Для качественных реакций применяют раствор тетрабората натрия (буры) $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$. В водном растворе эта соль сильно гидролизована и имеет щелочную реакцию среды.

1.6.1. Хлорид бария BaCl_2 — образует белый осадок метабората бария:



Образующийся осадок растворим в избытке хлорида бария, хлорида аммония, уксусной и минеральных кислотах.

1.6.2. Этиловый спирт при действии на борную кислоту и бораты в присутствии концентрированной серной кислоты образует легколетучие эфиры борной кислоты. Пламя горящего эфира окрашивает пламя в зеленый цвет:

В тигле или фарфоровой чашке выпаривают 4—5 капель исследуемого раствора ($\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7$). К сухому остатку после охлаждения добавляют 3—4 капли концентрированной H_2SO_4 , 5—6 капель этилового (или метилового) спирта, хорошо перемешивают и зажигают. Пламя горящего спирта по краям окрашивается в зеленый цвет.

1.7. Реакция PO_4^{3-} - иона.

PO_4

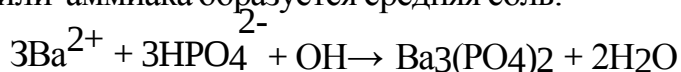
Фосфат-ион является анионом ортофосфорной кислоты H_3PO_4 , которая относится к кислотам средней силы. Как трехосновная кислота она дает три типа солей: фосфаты — Na_3PO_4 , гидрофосфаты — Na_2HPO_4 и дигидрофосфаты — NaH_2PO_4 . В воде растворимы только фосфаты щелочных металлов и аммония. Остальные фосфаты в воде не растворимы. Фосфаты двухвалентных металлов растворимы в уксусной кислоте и минеральных кислотах.

Для изучения реакций следует использовать растворы гидрофосфата натрия.

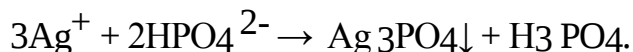
1.7.1. Хлорид бария BaCl_2 образует из раствора осадок белого цвета, растворимый в кислотах:



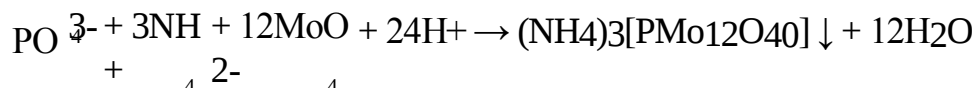
В присутствии щелочей или аммиака образуется средняя соль:



1.7.2. Нитрат серебра AgNO_3 образует в нейтральных растворах желтый осадок фосфата серебра, растворимый в HNO_3 и CH_3COOH :



1.7.3. Молибденовая жидкость (раствор молибдата аммония $(\text{NH}_4)_2\text{MoO}_4$ в HNO_3) образует осадок желтого цвета:



Осадок 12-молибдофосфата аммония растворяется в избытке фосфата, поэтому реагент следует добавлять в большом избытке.

К 1—2 каплям раствора фосфата добавляют 8—10 капель молибденовой жидкости и слегка нагревают (до 40—50 °С), выдерживают некоторое время. Чувствительность реакции повышается при добавлении NH_4NO_3 .

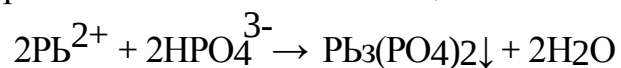
Проведению этой реакции мешают Fe^{2+} во Fe^{3+} восстановители

(SO₃

), которые
'S₂O₃ необходимо

удалил, до прибавления молибденовой жидкости. Это легко осуществляется окислением их азотной кислотой при нагревании. В присутствии восстановителей происходит восстановление гетерополианионов [PM₁₂O₄₀]⁵⁻ до гетерополисина, в которой молибден находится в низшей степени окисления, при этом раствор окрашивается в синий цвет.

2. Ацетат свинца РЬ(CH₃COO)₂ выделяет осадок белого цвета, не растворимый в уксусной кислоте, но растворимый в азотной кислоте и щелочах:



2. ВТОРАЯ ГРУППА АНИОНОВ

Групповым реагентом является нитрат серебра в азотнокислой среде.

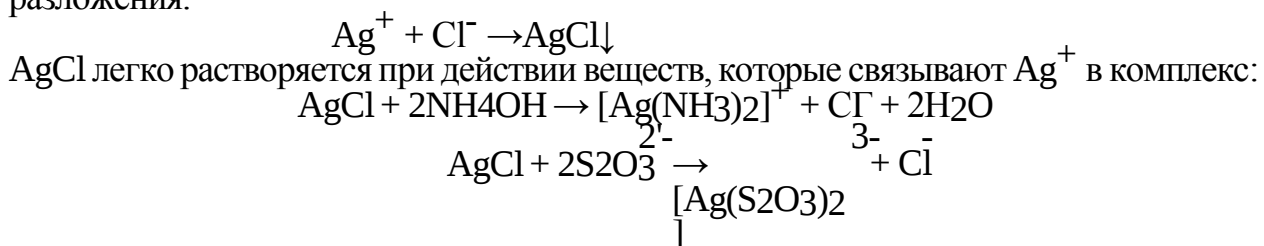
2.1. Реакция Cl^- -ионов

Хлорид-ион является анионом сильной хлороводородной кислоты HCl . Большинство солей хлороводородной кислоты (хлоридов) хорошо растворимы в воде исключение составляют хлориды серебра (AgCl), свинца (PbCl_2), одновалентной ртути (HgCl_2), а также основные соли висмута, сурьмы и олова.

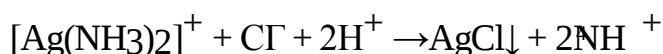
2.1.1. Концентрированная серная кислота при нагревании разлагает сухие хлориды, выделяющийся хлороводород может быть открыт по запаху и по образованию дыма (NH_4Cl) около палочки, смоченной раствором аммиака.

2.1.2. Нитрат серебра AgNO_3 образует с Cl^- -ионами белый творожистый осадок хлорида

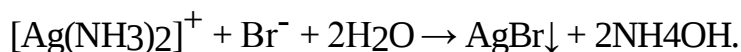
серебра. На свет осадок становится серофиолетовым, а затем чернеет вследствие разложения.



При действии на раствор аммиачного комплекса серебра азотной кислоты выделяется осадок AgCl вследствие разрушения комплекса:



При действии бромида и йодида калия на аммиачный комплекс серебра выделяются соответственно AgBr и AgI ;

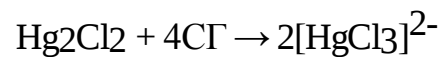


В отличие от AgCl йодид серебра практически не растворим в растворе аммиака, AgBr растворяется в незначительной степени и практически не растворяется в карбонате аммония. При энергичном взбалтывании осадка, содержащего AgCl , AgBr , AgI с 12 % раствором карбоната аммония; происходит растворение хлорида серебра, а бромид и йодид серебра не растворяются. Если не растворившийся осадок отцентрифугировать, а к полученному фильтрату прибавить раствор бромида калия, то при наличии в растворе Cl^- -ионов в растворе появляется обильная желтоватая муть AgBr .

Кроме указанных выше реагентов хлорид серебра растворим в смеси аммиака, нитрата серебра и нитрата калия. Указанный раствор смеси должен

содержать в 1 литре 0,25 моля аммиака, 0,01 моля нитрата серебра и 0,25 моля нитрата калия. При действии этой смесью на осадок, содержащий AgCl, AgBr и AgI, в раствор перейдет только AgCl. При подкислении центрифугата HNO₃ осадок хлорида серебра выпадает вновь.

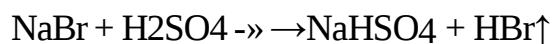
2.1.3. Нитрат ртути (I) Hg₂(NO₃)₂ выделяет белый осадок хлорида ртути (I), растворимый в концентрированной HCl:



2.2. Реакции Br⁻ -ионов

Бромид-ионы являются анионом сильной бромоводородной кислоты HBr. Из бромидов не растворимы в воде AgBr, Hg₂Br₂ и PbBr₂. Соли бромоводородной кислоты близки по своим свойствам к солям хлороводородной кислоты, отличаются от них только меньшей устойчивостью к действию окислителей. Бромид-ион можно открыть следующими реакциями.

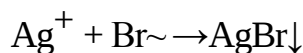
2.2.1. Концентрированная серная кислота H₂SO₄ при действии на твердые бромиды выделяет газообразный бромистый водород:



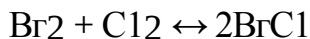
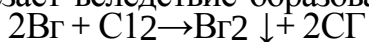
Бромоводород частично окисляется серной кислотой до свободного Br₂, поэтому окраска выделяющегося газа имеет буроватый цвет:



2.2.2. Нитрат серебра AgNO₃ выделяет желтовато-белый осадок бромида серебра. Осадок хорошо растворяется в тиосульфате натрия, цианидом натрия, растворим в NH₄OH и практически не растворим в карбонате аммония:



2.2.3. Хлорная вода, прибавленная к раствору бромидов, выделяет свободный бром (в нейтральной или слабокислой среде), легко извлекаемый органическими растворителями (хлороформом, сероуглеродом и др.) и окрашивающий их в желто-оранжевый цвет. При избытке хлорной воды окраска раствора исчезает вследствие образования хлористого брома.



Для проведения этой реакции в пробирку поместить 1—2 капли раствора NaBr, несколько капель концентрированной соляной кислоты, а затем постепенно, по одной капле добавлять раствор KMnO₄. Содержимое пробирки встряхнуть. Органический слой при этом окрашивается в желто-оранжевый цвет.

Аналогичный эффект наблюдается, если в пробирку поместить 1—2 капли раствора NaBr и подкислить раствор несколькими каплями 2 н раствора H₂SO₄. Затем добавить несколько капель хлороформа и 1—2 капли хлорной воды или раствора NaClO. Пробирку встряхнуть, органический слой окрашивается в желто-оранжевый цвет.

2.3. Реакции I⁻ -ионов

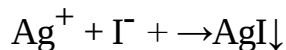
Иодид-ион является анионом сильной иодоводородной кислоты. Эта кислота малоустойчивая и окрашивается выделяющимся иодом в бурый цвет. Иодиды по растворимости близки к соответствующим солям бромоводородной кислоты.

Иодоводородная кислота и ее соли окисляются до I_2 легче, чем бромоводородная кислота и ее соли так как стандартный потенциал пары $I_2/2I^-$ (+0,54 В) меньше, чем пары $Br_2/2Br^-$ (+1,09 В).

Свойства иодид-иона характеризуются следующими реакциями.

2.3.1. Нитрат серебра AgNO_3 выделяет желтый творожистый осадок йодида серебра, практически нерастворимый в растворе аммиака (в отличие от Cl^- -иона) и минеральных кислотах.

AgI слабо растворимы в $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ и хорошо растворим в KCN :



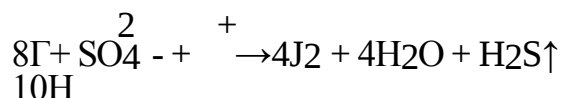
AgI , также как и AgBr , разлагается при действии цинковой пыли в присутствии воды или 2 н раствора H_2SO_4 с выделением серебра.

2.3.2. Соли свинца дают с иодид-ионом желтый осадок PbI_2 :



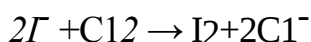
2.3.3. Восстановительные свойства иона I^- .

Концентрированная H_2SO_4 , действуя на иодиды, выделяет I_2 :



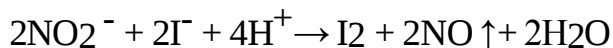
На холоду иод выделяется в виде темно-серого осадка, при нагревании выделяются фиолетовые пары иода.

2.3.4. Хлорная вода, окисляя иодид-ион, выделяет свободный иод, который растворяется в органическом растворителе (хлороформе, сероуглероде), окрашивает его в малиновый цвет. При дальнейшем добавлении хлорной воды слой органического растворителя обесцвечивается, вследствие окисления иода до ICl_3 :



Аналогичный эффект наблюдается при действии концентрированной HCl и KMnO_4 в присутствии хлороформа. Порядок выполнения реакции см. раздел 3.2.3.

2.3.5. Нитриты (KNO_2 , NaNO_2) выделяют из растворов йодидов иод при подкислении разбавленной H_2SO_4 , HCl или CH_3COOH .



3. ТРЕТЬЯ ГРУППА АНИОНОВ

Характерным общим свойством анионов этой группы является растворимость солей бария и серебра в воде. Группового реагента анионы 3 группы не имеют.

3.1. Реакции NO_3^- -ионов

Нитрат-ион является анионом сильной азотной кислоты HNO_3 . HNO_3 является сильным окислителем. Все соли азотной кислоты растворимы в воде за исключением основных солей висмута, ртути и солей некоторых органических оснований.

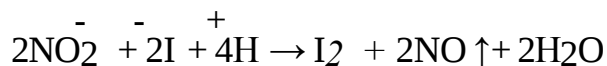
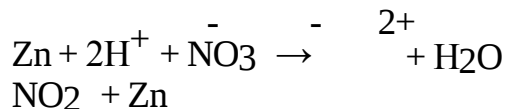
В водных растворах нитрат-ион открывается следующими реакциями. 36

3.1.1. Цинк и алюминий в слабо кислой среде (в присутствии уксусной кислоты) восстанавливает нитраты до азотистой кислоты, которую обнаруживают реакцией с иодидом калия.

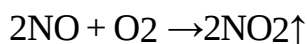
К 2—3 каплям раствора нитрата добавляют иодид калия. Уксусную кислоту и цинк. Если присутствует в растворе нитрат-ион выделяется свободный иод который можно обнаружить по окрашиванию слоя органического растворителя (хлороформа, бензола, четыреххлористого

углерод

а).



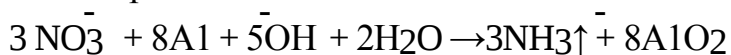
3.1.2. Медь и серная кислота, реагируя с нитрат-ионом выделяет бурый газ (NO_2), который легко можно заметить, если поместить пробирку над листом белой бумаги и смотреть на нее сверху. Для проведения реакции к 2—3 каплям раствора нитрата прибавляют несколько капель концентрированной серной кислоты и кусочек металлической меди и содержимое пробирки нагревают.



3.1.3. Дифениламин (раствор в концентрированной серной кислоте) дает с нитратами синее окрашивание.

Для проведения реакции 4—5 капель раствора дифениламина помещают на тщательно вымытое, сухое, часовое или предметное стекло. Туда же вносят на кончике стеклянной палочки исследуемый раствор нитрата и перемешивают. В присутствии нитрат-иона появляется интенсивное синее окрашивание.

3.1.4. Алюминий в щелочной среде восстанавливает ион NO^- до аммиака



К 3—4 каплям исследуемого раствора, содержащего ион NO_3^- прибавляют 2—3 капли

раствора NaOH и вносят 1—2 кусочка металлического алюминия. Пробирку закрывают ватным тампоном, сверху тампона помещают влажную индикаторную бумажку и оставляют на несколько минут. Изменение цвета индикаторной бумаги указывает на выделение NH_3 и, следовательно, на присутствие в растворе иона NO^- .

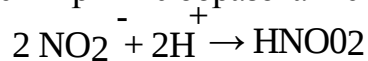
3.2. Реакции NO^- -ионов

2

Нитрат-ион является анионом азотистой кислоты, которая очень неустойчива, существует только в холодных разбавленных водных растворах и легко разлагается, с образованием оксида азота (III) и воды. Азотистая кислота в одних реакциях проявляет себя как окислитель, в других как восстановитель. Азотистая кислота является кислотой средней силы. $K = 4.5 \times 10^{-4}$. Нитриты все хорошо растворимы в воде; трудно растворим в холодной воде AgNO_2 и некоторые комплексные соединения, содержащие NO^- во внутренней сфере.

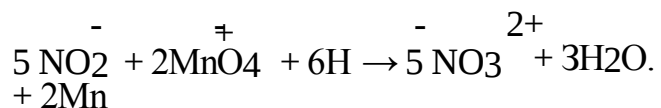
В водных растворах нитрит-ион открывают следующими реакциями:

3.2.1. Кислоты разлагают все нитриты с образованием бурого газа NO*



3.2.2. Иодид калия в присутствии разбавленной минеральной или уксусной кислот окисляется нитритами до свободного I₂. Условия выполнения реакции аналогично п.3.3.5.

3.2.3. Перманганат калия KMnO₄ в кислом растворе обесцвечивается нитритами.



Следует помнить, что KMnO₄ обесцвечивается и многими другими восстановителями, такими

как S^{2-} , SO_3^{2-} , $S_2O_3^{2-}$, $C_2O_4^{2-}$.

Контрольные вопросы

1. Сколько групп анионов выделяется?
2. Групповой реактив на первую группу анионов?
3. Какие анионы относятся к первой группе?
4. Групповой реактив на вторую группу анионов?
5. Какие анионы относятся ко второй группе?
6. Какой групповой реактив на третью группу анионов?
7. Какие анионы относятся к третьей группе.

Требования к оформлению отчетного материала: образец оформления см. в приложениях А , Б

Форма контроля:

Проверка и защита отчета по лабораторной работе Ссылки на источники: [1,2].

ТИТРИМЕТРИЧЕСКИЕ (ОБЪЕМНЫЕ) МЕТОДЫ АНАЛИЗА

Общие понятия и методы вычисления

Объемными методами анализа называются методы количественного определения, основанные на измерении количества реагента, требующегося для завершения реакции с данным количеством определяемого вещества. Определяемое вещество и стандартный раствор (титрант) реагируют между собой согласно закону эквивалентности: химические элементы или их соединения вступают в химические реакции друг с другом в строго определенных весовых количествах.

Эквивалентом называется некая реальная или условная частица, которая может присоединять или быть каким-либо иным образом эквивалентна одному молю ионов водорода в кислотно-основных реакциях или одному молю электронов в окислительно-восстановительных реакциях.

Эквивалент в отличие от молярной массы не является постоянным числом, а зависит от химической реакции.

При кислотно-основном титровании от числа ионов водорода или гидроксидов, участвующих в данной реакции:

$$M_{\text{э}}(\text{кислоты}) = \frac{M(\text{кислоты})}{n(\text{H}^+)}; \quad M_{\text{э}}(\text{основания}) = \frac{M(\text{основания})}{n(\text{OH}^-)}.$$

$$\text{Например, } M_{\text{э}}(\text{HCl}) = M(\text{HCl})/1, \quad M_{\text{э}}(\text{NaOH}) = M(\text{NaOH})/1, \\ M_{\text{э}}(\text{H}_2\text{SO}_4) = M(\text{H}_2\text{SO}_4)/2, \quad M_{\text{э}}(\text{Ba}(\text{OH})_2) = M(\text{Ba}(\text{OH})_2)/2.$$

В реакциях окисления – восстановления эквивалент зависит от числа принятых или отданных электронов:

$$M_{\text{э}}(\text{ox,red}) = M(\text{ox,red})/n(e).$$

Например, для перманганата калия эквивалентная масса зависит от среды, в которой протекают реакции:

$$\text{в кислой среде } M_{\text{э}}(\text{KMnO}_4) = M(\text{KMnO}_4)/5; \text{ в нейтральной } M_{\text{э}}(\text{KMnO}_4) = M(\text{KMnO}_4)/3; \text{ в щелочной } \\ - M_{\text{э}}(\text{KMnO}_4) = M(\text{KMnO}_4)/1.$$

Способы выражения концентрации

Процентная концентрация – это массовая доля, выраженная в процентах:

$$C\% = m_1 \cdot 100\% / m_2; \quad m_2 = V \cdot \rho,$$

где m_1 – масса растворенного вещества, г;

m_2 – масса раствора, г;

V – объем раствора, мл;

ρ – плотность раствора, г/мл.

Молярная концентрация (молярность) показывает число молей растворенного вещества, содержащееся в 1 л раствора (моль/л):

$$C_M = m / MV,$$

где m – масса растворенного вещества, г;

M – молярная масса растворенного вещества, г/моль;

V – объем раствора, л.

Молярность обозначают большой буквой M , например: 1M – одномолярный раствор; 0,1 M – децимолярный раствор; 0,01 M –

сантимолярный раствор.

Молярная концентрация эквивалента (нормальность) показывает число молярных масс эквивалента растворенного вещества, содержащееся в 1 л раствора (моль/л):

$$C_H = N = m/M_{\text{Э}}V,$$

где m – масса растворенного вещества, г;

$M_{\text{Э}}$ – молярная масса эквивалента растворенного вещества, г/моль;

V – объем раствора, л.

Нормальность обозначают большой буквой N (или n), например: 1n - однонормальный (нормальный) раствор; 0,1 n – децинормальный раствор; 0,01 n – санинормальный раствор

Если объем раствора выражается в миллилитрах, то формула принимает следующий вид:

$$C_H = N = m \cdot 1000 / M_{\text{э}} V.$$

Титром раствора называется число граммов растворенного вещества в 1 мл (см³) раствора:

$$T = m / V,$$

где m – масса растворенного вещества, г;

V – объем раствора, мл.

С учетом нормальной или молярной концентрации титр можно выразить следующим образом:

$$T = C_H M_{\text{э}} / 1000; \quad T = C_M M / 1000$$

Титр по определяемому веществу - это масса определяемого вещества, выраженная в граммах, эквивалентная одному миллилитру данного титранта.

Титры одного и того же раствора, выраженные различными способами, зависят от молярной массы эквивалента стандартного и определяемого веществ:

$$T_{\text{Т/о.в.}} / T_{\text{Т}} = M_{\text{э(о.в.)}} / M_{\text{э(Т)}}; \quad T_{\text{Т/о.в.}} = T_{\text{Т}} M_{\text{э(о.в.)}} / M_{\text{э(Т)}},$$

где T_{Т/о.в.} – титр по определяемому

веществу, г/мл; T_Т – титр титранта,

г/мл;

M_{э(о.в.)} – молярная масса эквивалента определяемого

вещества, г/моль; M_{э(Т)} – молярная масса эквивалента

титранта, г/моль.

Отношение $M_{\text{э(о.в.)}} / M_{\text{э(Т)}} = F$ называется аналитическим фактором, или множителем.

Расчет содержания определяемого вещества по нормальности титрованного раствора проводят исходя из положения, что в точке эквивалентности произведение объемов реагирующих веществ на их нормальности равны между собой:

$$C_H(\text{Т}) V(\text{Т}) = C_H(\text{о.в.}) V(\text{о.в.}),$$

где C_{H(Т)} – нормальная концентрация титранта, моль/л;

V(Т) – объем титранта, мл;

C_{H(о.в.)} – нормальная концентрация определяемого вещества, моль/л;

V(о.в.) – объем раствора определяемого вещества, мл.

Отсюда $C_H(\text{о.в.}) = C_H(\text{Т}) V(\text{Т}) / V(\text{о.в.})$ и масса определяемого вещества вычисляется по формуле

$$m(\text{о.в.}) = \frac{C_H(\text{о.в.}) V(\text{о.в.}) M_{\text{э(о.в.)}}}{1000} = \frac{C_H(\text{Т}) V(\text{Т}) V(\text{о.в.}) M_{\text{э(о.в.)}}}{V(\text{о.в.}) 1000} = \frac{C_H(\text{Т}) V(\text{Т}) M_{\text{э(о.в.)}}}{1000}.$$

Метод кислотно-основного титрования

В основе метода кислотно-основного титрования лежит реакция

нейтрализации, которая может быть выражена следующим ионным уравнением:



Этим методом пользуются для количественного определения кислот, оснований, солей слабых кислот или оснований. Применяя специальные приемы титрования, можно дифференцированно титровать смеси сильных, слабых и очень слабых кислот, а также смеси оснований и солей в водных и неводных растворах.

Наиболее часто для этих целей используются титрованные растворы соляной и серной кислот (ацидиметрия) или титрованные растворы гидроксида натрия и гидроксида калия (алкалиметрия).

Точку эквивалентности, когда количество прибавленного титрованного раствора становится эквивалентным количеству реагирующего с ним определяемого вещества, в

методе нейтрализации определяют с помощью кислотно-основных индикаторов или инструментальными методами.

При визуальном способе установления точки эквивалентности используются индикаторы, окраска которых зависит от pH раствора, причем она должна резко изменяться в строго определенном интервале значений pH. Так как точка эквивалентности при титровании слабых кислот сильными основаниями находится в щелочной области, а при титровании слабых оснований сильными кислотами – в кислой области и не совпадает с точкой нейтральности, следовательно, следует правильно подобрать индикатор. Основой для выбора индикатора служит кривая титрования, и интервал перехода индикатора должен совпадать с точкой эквивалентности.

Лабораторная работа 10 Приготовление раствора соляной кислоты и установка его титра

Цель работы: приготовить рабочий раствор кислоты хлороводородной и определить его концентрацию по установочному веществу.

Посуда:

бюретка на 25 мл (1 шт.);
мерная колба емкостью 500 мл или 1000 мл (1 шт.); мерный цилиндр емкостью 100 мл (1 шт.); ареометр;
бюкс или часовое стекло для взятия навески; колбы конические емкостью 150 – 250 мл (3 шт.);
пипетка емкостью 10 мл (1 шт.).

Реактивы:

кислота хлороводородная концентрированная, ч.д.а.; натрия карбонат, ч.д.а. или х.ч.;
индикатор - метиловый оранжевый (0,1%-ный в воде;
индикатор – фенолфталеин (1,0%-ный в спирте).

Приготовление 0,1н раствора соляной кислоты

Способ 1. Измерьте плотность соляной кислоты ареометром и по справочной таблице определите ее концентрацию. Рассчитайте количество кислоты, необходимое для приготовления 500 мл 0,1н раствора. Вычисленный объем кислоты увеличьте на 5% , отмерьте с помощью мерного цилиндра или пипетки, перенесите его в мерную колбу емкостью 500 мл, разбавьте его водой при перемешивании и доведите до метки, закройте пробкой и тщательно перемешайте полученный рабочий раствор.

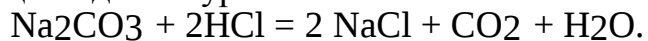
Установите его нормальность или поправочный коэффициент.

Способ 2. Ампулу фиксаля освободите от надписи, промойте водопроводной, а затем дистиллированной водой. Установите в мерную колбу воронку с бойком и аккуратно разбейте им ампулу. Вторым бойком сделайте отверстие в верхней части ампулы. Когда раствор сольется в мерную колбу, тщательно промойте ампулу дистиллированной водой. Доведите объем мерной колбы водой до метки, закройте ее пробкой и тщательно перемешайте полученный рабочий раствор. Установите его нормальность или поправочный коэффициент.

Установка титра 0,1н раствора соляной кислоты по карбонату натрия

Способ 1. Метод отдельных навесок. Возьмите три навески около 0,10 г (т.н.) карбоната натрия, предварительно высушенного при 300 °С до постоянной массы, растворите в 50 мл дистиллированной воды и титруйте приготовленным раствором соляной кислоты с индикатором метиловым оранжевым до появления розовато-оранжевого окрашивания.

В этом случае реакция идет по уравнению



Рассчитайте концентрацию раствора по формуле

$$C_{\text{H}} = N = m \cdot 1000 / M_{\text{э}}(\text{Na}_2\text{CO}_3) V(\text{HCl}),$$

где m – масса, взятой навески натрия карбоната, г;

$M_{\text{э}}(\text{Na}_2\text{CO}_3)$ – молярная масса эквивалента натрия карбоната, г/моль;

$V(\text{HCl})$ – объем раствора, пошедшего на титрование, мл;

1000 – количество миллилитров в 1 л раствора.

Определите средний результат трех определений.

Способ 2. Метод пипетирования. С помощью пипетки отберите три пробы по 10 мл раствора щелочи или карбоната натрия с известной концентрацией и перенесите в колбы для титрования. Края колбы обмойте дистиллированной водой из промывалки, добавьте 1-

2 капли индикатора и оттитруйте приготовленным вами 0,1н раствором кислоты хлороводородной до розовато-оранжевой окраски. Объемы титранта, пошедшие на титрование аликвотных проб, не должны отличаться между собой более чем на 0,1 мл.

Определите средний результат трех определений и рассчитайте концентрацию рабочего раствора по формуле

$$C_{\text{H}}(\text{HCl}) = C_{\text{H}} V / V(\text{HCl}),$$

где C_{H} – молярная концентрация эквивалента установочного вещества, моль/л;

$C_{\text{H}}(\text{HCl})$ -молярная концентрация эквивалента кислоты хлороводородной, моль/л;

V

– объем пробы установочного вещества, отобранного для титрования, мл;

$V(\text{HCl})$ – объем раствора 0,1н кислоты, пошедшей на титрование, мл.

При определении поправочного коэффициента раствора титранта используется тот индикатор, который применяется для титрования определяемого вещества. Поэтому проведите аналогичное определение концентрации титранта с индикатором - фенолфталеином. Титрование проводите до исчезновения розовой окраски. В этом случае реакция идет по уравнениям:

1. $\text{NaOH} + \text{HCl} = \text{NaCl} + \text{H}_2\text{O}$, если установочное вещество – NaOH;

2. $\text{Na}_2\text{CO}_3 + \text{HCl} = \text{NaHCO}_3 + \text{NaCl}$, если установочное вещество - Na_2CO_3 .

Рассчитайте поправочный коэффициент

$$K = C_{\text{H}} \text{ практ.} / C_{\text{H}} \text{ теор.} = T_{\text{практ.}} / T_{\text{теор.}}$$

Полученным раствором 0,1 н раствором кислоты оттитруйте практическую задачу, уточнив у преподавателя концентрацию исследуемого раствора, рассчитайте ошибку определения.

Контрольные вопросы

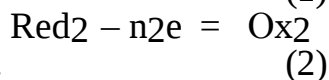
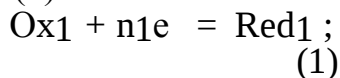
1. Какие требования предъявляются к реакциям в объемном анализе?
2. Как выражают концентрацию растворов в титриметрическом анализе? Дайте определение понятий: титр, титр по определяемому веществу, нормальность, поправочный коэффициент.
3. Как классифицируют методы кислотно-основного титрования в зависимости от титранта?
4. Какие титранты используются в кислотно-основном титровании и как проводится их стандартизация (установочные вещества, методы пипетирования и отдельных навесок)?

5. Какой вид имеют кривые титрования: а) сильной кислоты сильным основанием и наоборот; б) слабой кислоты сильным основанием; в) слабого основания сильной кислотой? В какой области находится точка эквивалентности?
6. Как можно подобрать индикатор для кислотно-основного титрования?
7. Какие ошибки наблюдаются при кислотно-основном титровании?
8. Приведите формулы для расчета результатов титрования: прямого, обратного, по методу замещения.

Методы окисления – восстановления (ред-окс – методы)

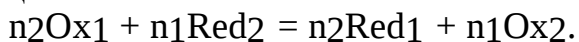
Ред – окс – методы основаны на использовании реакций, сопровождающихся изменением степени окисления реагирующих веществ. В качестве титрованных растворов в данном методе применяются растворы окислителей, т.к.: перманганат калия (KMnO_4), раствор йода, дихромат калия ($\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$), бромат калия (KBrO_3), йодат калия (KIO_3), ванадат аммония (NH_4VO_3); и восстановителей: соль Мора ($(\text{NH}_4)_2\text{Fe}(\text{SO}_4)_2$, FeSO_4 , TiCl_3 , SnCl_2 , сульфат хрома (III), аскорбиновая кислота ($\text{C}_6\text{H}_8\text{O}_6$), тиосульфат натрия ($\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$), пероксид водорода (H_2O_2).

Каждую окислительно-восстановительную реакцию можно представить как сумму двух полуреакций, в которых окислитель (1) принимает электроны, восстанавливаясь при этом, а восстановитель, окисляясь, отдает электроны (2):



Окисленная и восстановленная формы составляют сопряженную пару.

В соответствии с законом электронейтральности раствора число электронов, отдаваемых восстановителем, должно быть равно числу электронов, принимаемых окислителем, что следует учитывать при написании уравнения химической реакции:



Компоненты каждой полуреакции характеризуются стандартным электродным потенциалом, измеренным относительно стандартного водородного электрода. Окислителем является вещество, характеризующееся более высоким потенциалом, а восстановителем – более низким. Если разность окислительно-восстановительных потенциалов реагирующих между собой веществ достаточна велика, то реакция количественно протекает до конца, поэтому возможно прямое титрование.

Зависимость окислительно-восстановительного потенциала системы (E) от концентрации и температуры выражается уравнением Нернста

$$E = E^0 + \frac{RT}{nF} \ln \frac{a_{\text{Ox}}^X}{a_{\text{Red}}^Y},$$

где E^0 - стандартный (нормальный) окислительно-восстановительный потенциал, В;

R – универсальная газовая постоянная, 8,314 Дж /

моль*К; T – абсолютная температура, К;

n – число принятых или отданных электронов;

F – число Фарадея, 96500 Кл;

a_{ox}, a_{red} – активности окисленной и восстановленной форм;

x, y – коэффициенты уравнения.

Величины стандартных окислительно-восстановительных потенциалов можно найти в справочной литературе. Чтобы оценить реальные процессы, следует учесть влияние ионной силы растворов, протекания конкурирующих процессов (кислотно-основных, комплексообразования, осаждения), среды в уравнении Нернста.

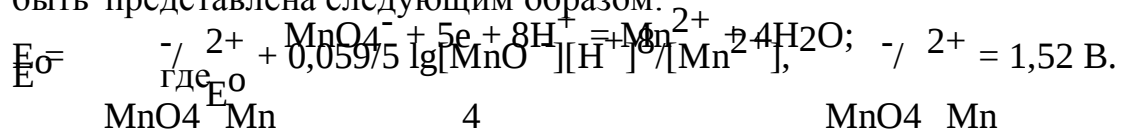
Точка эквивалентности фиксируется либо физико-химическими методами, либо визуально. Некоторые титранты окрашены, и точка эквивалентности определяется по изменению окраски титруемого раствора вследствие появления избытка стандартного раствора. Кроме этого применяются специфические индикаторы, например, крахмал - в

йодометрии, или точка эквивалентности определяется посредством окислительно-восстановительных индикаторов, изменяющих окраску от изменения окислительно-восстановительного потенциала (например, дифениламин).

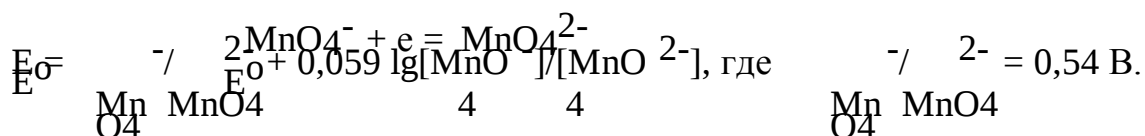
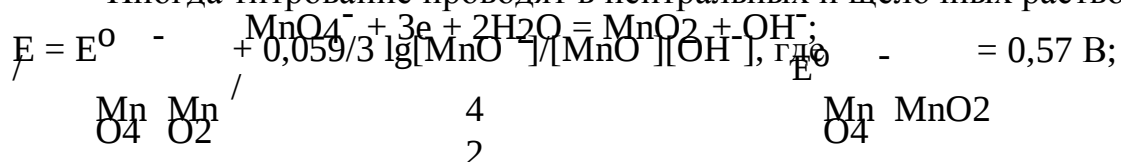
Метод перманганатометрии

В качестве стандартного раствора в этом методе используется перманганат калия. Окислительно-восстановительный потенциал перманганата калия зависит от среды, в которой протекает реакция.

Обычно титрование проводят в кислой среде, и схема реакции может быть представлена следующим образом:



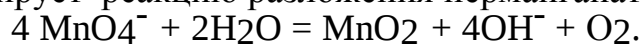
Иногда титрование проводят в нейтральных и щелочных растворах:



Методом перманганатометрического титрования определяют многие элементы: железо (II), олово (II), титан (III), сурьму (III), пероксид водорода, нитриты, оксалаты и другие органические и неорганические вещества. Восстановители, которые легко окисляются перманганатом, определяются прямым титрованием. Методы обратного титрования используются для определения окислителей и восстановителей, которые окисляются медленно; косвенного — для веществ, не обладающих окислительно-восстановительными свойствами, например, ионы кальция осаждаются оксалат-ионами, избыток которых оттитровывается перманганатом калия.

Индикатором в перманганатометрии может служить рабочий раствор, так как он сам окрашен, и точку эквивалентности можно определять по появлению или исчезновению розовой окраски.

Титрованный раствор готовят из навески кристаллического KMnO_4 , который содержит небольшие количества примеси оксида марганца (IV); последний катализирует реакцию разложения перманганата калия:



На устойчивость раствора также влияют наличие органических веществ в воде, пыли, света, поэтому перед употреблением раствор выдерживают в течение 7–10 дней, отфильтровывают выпавший осадок

оксида марганца (IV), стандартизуют по одному из установочных веществ, чаще всего по оксалату натрия или щавелевой кислоте. Готовый раствор хранят в склянках темного стекла плотно закрытых.

Лабораторная работа № 11

Стандартизация раствора перманганата калия по стандартному раствору щавелевой кислоты. Определение концентрации пероксида водорода в контрольном растворе

Цель работы: установить нормальность раствора перманганата калия по установочному веществу и провести определение содержания пероксида водорода. Посуда:

бюретка емкостью 25 мл;
пипетка, емкостью 10 мл (2 шт.);

колба коническая, емкостью 250 мл (3 шт.).

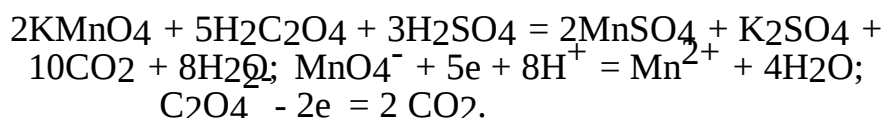
Реактивы:

раствор перманганата калия (0,1 н);

стандартный раствор оксалата натрия или щавелевой кислоты (0,1н.); раствор пероксида водорода;

кислота серная разбавленная (1:4);

Установка нормальности раствора
перманганата калия по щавелевой кислоте
(оксалату)



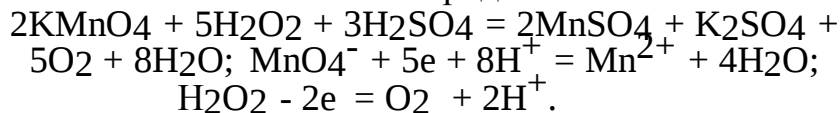
Бюретку заполняют раствором перманганата калия (отсчет измерений окрашенных жидкостей проводят по верхнему мениску). Установку нормальности рабочего раствора проводят методом пипетирования. В колбу для титрования отбирают 10 мл стандартного раствора щавелевой кислоты (оксалата), 5 мл раствора серной кислоты (1:4) и 80 мл горячей воды. В начале титрования реакция идет очень медленно. Следующая капля прибавляется только после полного обесцвечивания предыдущей капли. Появляющиеся в результате реакции ионы Mn^{2+} ускоряют процесс окисления. Титрование проводят до появления слабой розовой окраски раствора, не исчезающей в течение 1 мин. Титрование проводят до появления сходимых результатов. Расчет концентрации раствора перманганата калия проводят по следующей формуле:

$$C_n(\text{KMnO}_4) = V(\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4) \cdot C_n(\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4) / V(\text{KMnO}_4).$$

Проводят три параллельных определения и берут среднее значение.

Методика определение содержания пероксида водорода

Пероксид водорода реагирует с перманганатом калия с выделением кислорода:



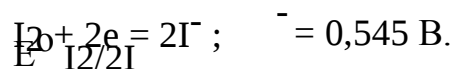
Отберите 10 мл раствора пероксида водорода и перенесите в колбу для титрования, добавьте 5 мл серной кислоты, 20 мл дистиллированной воды и оттитруйте 0,1н раствором перманганата калия до появления розовой окраски.

1 мл 0,1н раствора соответствует 0,001701 г пероксида водорода. Расчет произведите по формуле

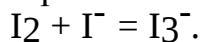
$$C, \% = K \cdot T \cdot V \cdot 100 / V(\text{H}_2\text{O}_2) \cdot \rho.$$

Метод йодометрии

Метод титриметрического анализа, основанный на определении количества йода, которое затрачивается на окисление восстановителей или выделяется при взаимодействии окислителя йодидом калия. Процесс описывается уравнением



Окислитель средней силы. В качестве титрантов в йодометрическом титровании применяют растворы йода и тиосульфата натрия. Так как йод плохо растворим в воде, то растворяют его в растворе йодида калия:



Трийодид – ион и молекулярный йод ведут себя в процессах окисления – восстановления одинаково, поэтому в уравнениях записывают как I_2 .

Прямое йодометрическое титрование применяют для определения восстановителей: сероводорода, сульфитов, тиосульфата, многих органических веществ, содержащих альдегидные группы, азот-, и серосодержащие соединения, окиссоединения и др. Косвенное йодометрическое титрование (титрование заместителя) используется для количественного определения сильных окислителей, таких как: перманганаты, бихроматы, броматы, железо (III), медь (II) и т.д., которые выделяют йод из растворов йодидов. Выделившийся йод оттитровывается вспомогательным рабочим раствором тиосульфата натрия. Для восстановителей медленно реагирующих с йодом, применяют обратное йодометрическое титрование, т.е. прибавляют избыток раствора йода, выдерживают определенное время и непрореагировавший йод оттитровывают рабочим раствором тиосульфата; параллельно проводят контрольный опыт.

Растворы йода окрашены, и точку эквивалентности можно определять по появлению или исчезновению желтой окраски, но чаще применяется 1%-ный раствор крахмала в качестве индикатора, который имеет синюю окраску в присутствии йода (окраска должна быть именно синей, другой оттенок говорит о некачественном крахмале). Раствор крахмала обычно прибавляется в конце титрования, т.к. крахмал способен адсорбировать йод, что искажает результаты анализа.

Лабораторная работа № 12

Определение концентрации раствора йода по стандартизованному раствору тиосульфата натрия. Определение меди (II).

Цель работы: установить нормальность рабочих растворов йода и тиосульфата, провести определение содержания ионов меди в растворе.

Посуда:

бюретка, емкостью 25 мл (1 шт.);

пипетка, емкостью 10 мл (2

шт.); пипетка, емкостью 2

мл (1 шт.);

колба для титрования с пробкой емкостью 250 мл

(3 шт.); цилиндр мерный, емкостью 10 мл (1 шт.)

Реактивы:

стандартный раствор раствора дихромата калия

(0,1н); рабочий раствор йода;

раствор серной кислоты (1:4);

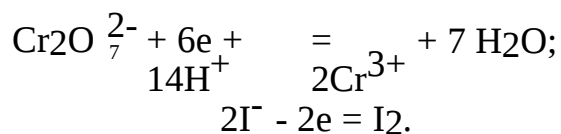
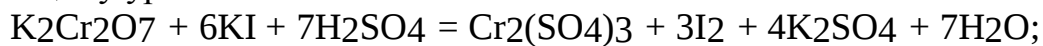
раствор йодида калия (5%-

ный); вода дистиллированная;

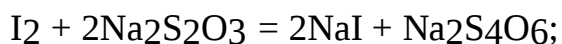
индикатор: раствор крахмала (1%-ный).

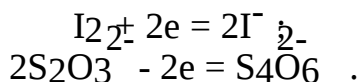
Установление нормальности раствора тиосульфата

Нормальность тиосульфата устанавливают по дихромату калия. Для этого к точно известному количеству дихромата калия добавляют избыток йодида калия. Дихромат калия количественно реагирует с йодидом калия по следующему уравнению:



Выделившийся в результате этой реакции йод титруют 0,1 н раствором тиосульфата натрия. Йод окисляет тиосульфат до соли тетраиноновой кислоты:





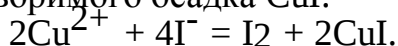
Бюретку заполняют 0,1н раствором тиосульфата натрия. В колбу для титрования с помощью пипетки отбирают 10 мл стандартного раствора дихромата калия, приливают 10 мл раствора серной кислоты, затем 10 мл раствора йодида калия, закрывают пробкой, перемешивают и оставляют в темном месте в течение 5 мин. После этого пробку и края колбы обмывают 100 мл дистиллированной воды и титруют раствором 0,1н раствором тиосульфата натрия до зеленовато-желтого окрашивания, добавляют 2 мл раствора крахмала и далее титруют до перехода синей окраски в светло-зеленую. Титрование проводят до получения сходимых результатов, берут среднее значение и вычисляют нормальность тиосульфата.

Установление нормальности раствора йода

В колбу для титрования отмеривают 10 мл раствора йода и титруют стандартным 0,1н раствором тиосульфата натрия до появления соломенно-желтой окраски. После этого добавляют 1 - 2 мл раствора крахмала и продолжают титрование до исчезновения синей окраски. Титрование также проводят до получения сходимых результатов.

Определение меди (II)

Метод определения ионов меди (II) представляет собой пример косвенного йодометрического титрования и основан на взаимодействии ионов Cu^{2+} с ионами йода. Реакция идет с окислением ионов йода до элементарного йода и образованием малорастворимого осадка CuI :



Выделившийся йод титруют стандартным раствором тиосульфата натрия. Для того, чтобы реакция протекала более полно, прибавляют избыток йодида калия и создают слабокислую среду ($\text{pH} = 4-5$).

Бюретку заполняют 0,1н раствором тиосульфата. В колбу для титрования помещают 10 мл раствора меди, 1 мл раствора серной кислоты, 5 мл раствора йодида калия и титруют раствором тиосульфата натрия до желтой окраски суспензии. Затем добавляют 1- 2 мл раствора крахмала и продолжают титрование медленно (при перемешивании) до тех пор, пока суспензия не станет совершенно белой. Параллельно проводят «холостой опыт». Находят средний объем тиосульфата и рассчитывают массу меди в исследуемом растворе в г/мл как

$$\frac{C_{\text{H}}(\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3) \cdot [V(\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3) - V_{\text{X}}] \cdot M(\text{Cu})}{1000 \cdot V_{\text{П}}}, \quad m(\text{Cu}) = \text{-----}$$

где $M(\text{Cu})$ – молярная масса меди;

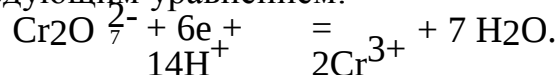
$V_{\text{п}}$ – объем пробы, мл;

$V_{\text{х}}$ – объем тиосульфата, пошедшего на титрование «холостого опыта», мл.

Метод дихроматометрии.

Рабочим раствором в этом методе является раствор $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$, который можно приготовить по точной навеске. Раствор очень устойчив и удовлетворяет всем требованиям первичного стандарта. Дихромат калия в кислой среде является довольно сильным окислителем, хотя его окислительно-восстановительный потенциал ниже, чем у перманганата калия – $E^0 = 1,36 \text{ В}$.

Электронно-ионная реакция восстановления $K_2Cr_2O_7$ протекает в соответствии со следующим уравнением:



Из уравнения видно, что эквивалентная масса $K_2Cr_2O_7$ равна 1/6 его молярной массы. Титрование можно проводить в сернокислой, фосфорнокислой и солянокислой среде. В отличие от перманганатометрии солянокислая среда не приводит к побочной реакции выделения хлора.

Дихромат способен окислять многие неорганические и органические вещества: Fe (II), Mn (III), Sn (II), V(IV), W (III), U (III), Ti (III), сульфит, арсенит, йодид, гексацианоферрат (II), спирты, глицерин, аскорбиновую кислоту.

Так как дихромат восстанавливается до Cr(III), а ионы последнего окрашены в зеленый цвет, то для установления точки эквивалентности применяют специальные окислительно- восстановительные индикаторы, потенциал перехода окраски которых близок скачку потенциала в точке эквивалентности. Это могут быть дифениламин, фенилантраниловая кислота и др.

Лабораторная работа 13

Определение концентрации железа в соли Мора методом дихроматометрии

Цель работы: определить содержание ионов Fe^{2+} в растворе. Посуда:

бюретка емкостью 25 мл (1 шт.)

колба для титрования с пробкой емкостью 250 мл (3

шт.); цилиндр мерный, емкостью 50 мл (2 шт.)

пипетка, емкостью 5 мл (1 шт.).

Реактивы:

стандартный раствор дихромата калия

(0,1н); цинк гранулированный;

раствор серной кислоты

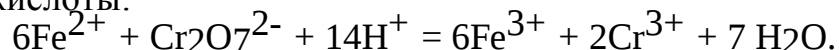
(1:4); вода

дистиллированная;

кислота фосфорная ($\rho = 1,70$ г/см³); раствор соли Fe^{2+} ;

дифениламин $(C_6H_5)_2NH$ (1%-ный раствор в концентрированной серной кислоте).

Определение железа основано на предварительном восстановлении Fe (III) в Fe (II) и титровании в кислой среде стандартным раствором дихромата калия с индикатором (дифениламином) в присутствии фосфорной кислоты:



К исследуемому раствору соли Fe (II) добавляют 50 мл дистиллированной воды и 50 мл раствора серной кислоты (1:4), несколько гранул цинка и нагревают до исчезновения желтой окраски, соответствующей иону Fe^{3+} .

Прозрачный раствор охлаждают под струей воды и декантируют в коническую колбу, оставшиеся гранулы цинка трижды по 30 мл промывают дистиллированной водой, присоединяя промывные воды к исследуемой пробе. Для связывания ионов Fe^{3+} в бесцветный комплекс $\text{H}_3[\text{Fe}(\text{PO}_4)_2]$ добавляют 5 мл фосфорной кислоты. Далее проводят титрование стандартным раствором дихромата калия в присутствии дифениламина (1-2 капли) до появления устойчивой сине-фиолетовой окраски. Вычисляют содержание железа в граммах в анализируемом объеме:

$$m(\text{Fe}) = C_n(\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7) \cdot V(\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7) \cdot \Xi(\text{Fe}) / 1000.$$

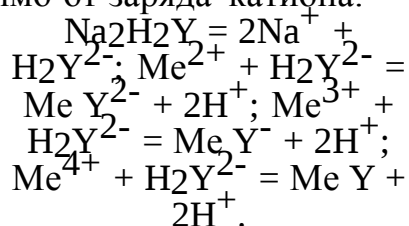
Узнав у преподавателя титр и объем анализируемого раствора, рассчитывают ошибку определения.

Контрольные вопросы

1. Какие требования предъявляются к окислительно-восстановительным реакциям, используемым в титриметрическом анализе? Назовите окислители и восстановители, применяемые в данном методе.
2. Как зависит величина скачка титрования от концентрации исходных растворов, концентрации ионов водорода, разности стандартных потенциалов окислителя и восстановителя?
3. Кривая титрования в методах окисления – восстановления.
4. Какими способами фиксируется точка эквивалентности в методах окисления и восстановления? Привести конкретные примеры. Каков принцип выбора индикатора?
5. Перманганатометрия. Зависимость окислительно-восстановительного потенциала от pH среды. Рабочие растворы, особенности их приготовления и хранения, установочные вещества, явление автокатализа. Достоинства и недостатки метода.
6. Йодометрия. Рабочие растворы, особенности их приготовления и хранения, установочные вещества. Достоинства и недостатки метода. Примеры прямого, обратного и косвенного йодометрического титрования.
7. Дихроматометрия. Достоинство и недостатки метода в сравнении с перманганатометрией.
8. Привести примеры других методов, где используются реакции окисления – восстановления.
9. Как рассчитать молярную массу эквивалента окислителя и восстановителя?
10. Решить задачу на конкретном примере.

Метод комплексонометрии (хелатометрии)

Метод основан на образовании растворимых в воде комплексов двух-, трех-, четырехзарядными ионами металлов с титрованным раствором трилона Б (комплексон III) – динатриевой солью этилендиаминтетрауксусной кислоты $\text{Na}_2\text{H}_2\text{Y}$ (ЭДТА) или другими комплексонометрами. Комплексоны – аминополикарбоновые кислоты или их соли. Взаимодействие происходит в стехиометрическом соотношении 1:1 независимо от заряда катиона:



Непременное условие комплексообразования – соблюдение определенного интервала значений pH, которое достигается с помощью буферных

растворов.

Индикаторы, применяемые в данном методе, называются металлоиндикаторами. Металлоиндикаторы – это органические красители, имеющие способность изменять окраску при образовании комплексных соединений с катионами определяемых металлов. Взаимодействие с индикатором должно быть обратимым, а устойчивость комплексов ниже, чем устойчивость комплексов определяемых металлов с титрантом. В точке эквивалентности первоначальный цвет комплексного соединения металла с индикатором исчезает, и появляется окраска, свойственная свободному индикатору.

В качестве установочных веществ используют $\text{MgSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$, соли цинка, металлический цинк или х.ч. CaCO_3 .

Лабораторная работа № 14

Приготовление и стандартизация раствора трилона Б. Определение жесткости водопроводной и грунтовой воды

Цель работы: овладеть навыками комплексонометрического титрования. Определить жесткость водопроводной и грунтовой воды. Определить содержание магния и кальция в совместном присутствии. Определить содержание цинка.

Посуда:

бюретка емкостью 25 мл (1 шт.);
пипетка емкостью 10 мл (2 шт.);
мерная колба емкостью 500 мл (1 шт.); стаканчик для взвешивания;
воронка;
цилиндр мерный емкостью 10 мл;
мерные колбы или пипетки емкостью 50 и 100 мл; колба коническая емкостью 250 мл (3 шт.).

Реактивы:

рабочий 0,05н раствор трилона Б;
стандартный раствор сульфата магния (0,05н); аммиачный буферный раствор;
индикатор: хромоген черный или кислотный хром темно-синий; вода дистиллированная.

Приготовление и стандартизация раствора трилона Б (ЭДТА)

Рассчитывают массу навески трилона Б, необходимую для приготовления 500 мл рабочего раствора, учитывая, что $\text{Na}_2\text{H}_2\text{Y} \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ - кристаллогидрат и эквивалентная масса его равна половине молярной массы (372,242/2).

Взвешенную на аналитических весах навеску переносят в мерную колбу, растворяют в небольшом объеме воды, и доводят объем до метки дистиллированной водой. Тщательно перемешивают и стандартизуют по сульфату магния.

Для этого бюретку заполняют приготовленным раствором трилона Б, в колбу для титрования отбирают 10 мл стандартного раствора MgSO_4 , прибавляют 50 мл дистиллированной воды, 5 мл аммиачного буферного раствора, 10-12 капель индикатора и титруют до изменения окраски индикатора от вишнево-красной в синюю. Титруют до получения сходимых результатов, берут среднее значение и рассчитывают нормальность раствора трилона Б.

Определение общей жесткости воды

Жесткость – один из технологических показателей, принятых для характеристики состава и качества природных вод. Повышенное

содержание в воде растворимых солей кальция и магния обуславливает ее жесткость. Измеряют жесткость числом миллимолей эквивалентов ионов Ca^{2+} и Mg^{2+} в 1 кг воды. В связи с тем, что плотность воды близка единице, жесткость измеряют в моль/дм³ или моль/л. Различают жесткость временную, создаваемую гидрокарбонатами магния и кальция (карбонатную J_K), и постоянную, обусловленную присутствием в воде сульфатов и хлоридов тех же металлов (жесткость некарбонатную $J_{НК}$). Сумма карбонатной и некарбонатной жесткости составляет общую жесткость воды J_O : $J_{O_{Ca^{2+}}}$, учитывая, что молярная масса Ca^{2+} эквивалента кальция и магния равны $\frac{1}{2}$ их молярных масс ($M_{\text{э}}(\text{Ca}) = 40/2 = 20$ г/моль; $M_{\text{э}}(\text{Mg}) = 24/2 = 12$ г/моль).

Для определения общей жесткости применяют метод комплексонометрии. В основе этого метода лежит титрование воды в присутствии аммиачного буферного раствора (рН 10,0) и металлоиндикатора комплексоном III.

Определение жесткости водопроводной воды

В колбу для титрования отбирают 100 мл водопроводной воды, прибавляют 6 мл аммиачного буфера, 10-12 капель индикатора хромагена черного или кислого хрома темно-синего и титруют раствором трилона Б до перехода вишнево-красной окраски раствора в синюю или синевато-сиреневую (применение кислого хрома темно-синего). Титрование проводят до получения сходимых результатов. Жесткость воды (мг-экв/л) рассчитывают по формуле

$$Ж_0 = C_N(\text{ЭДТА}) \cdot V(\text{ЭДТА}) \cdot 1000/100.$$

Определение жесткости грунтовых вод

В колбу для титрования отбирают 50 мл грунтовой воды, прибавляют 6 мл аммиачного буфера, 10-12 капель индикатора хромагена черного или кислого хрома темно-синего и титруют раствором трилона Б до перехода вишнево-красной окраски раствора в синюю или синевато-сиреневую (применение кислого хрома темно-синего). Титрование проводят до получения сходимых результатов. Жесткость воды (мг-экв/л) рассчитывают по формуле

$$Ж_0 = C_N(\text{ЭДТА}) \cdot V(\text{ЭДТА}) \cdot 1000/50.$$

Определение кальция и магния при их совместном присутствии.

Определить отдельно содержание кальция и магния можно с помощью титрования трилоном Б с разными индикаторами. Содержание кальция в пробе определяют с индикатором - мурексидом.

В колбу для титрования отбирают 50 мл грунтовой воды, добавляют 10 мл 1н раствора гидроксида натрия, ~ 0,03 г мурексида до розовой окраски и медленно, по каплям, хорошо перемешивая, титруют стандартным раствором ЭДТА до перехода розовой окраски в фиолетовую. Массу кальция рассчитывают по формуле

$$m(\text{Ca}) = T_{\text{ЭДТА}/\text{Ca}} \cdot V_{\text{ЭДТА}}, \text{ где } T_{\text{ЭДТА}/\text{Ca}} = 0,002004 \text{ г/мл.}$$

Массу магния в пробе рассчитывают по разнице объемов, полученных при титровании с хромом темно-синим кислым и с мурексидом по формуле

$$m(\text{Mg}) = T_{\text{ЭДТА/Мg}} \cdot (V_1 - V_2) \cdot \text{ЭДТА},$$

где $T_{\text{ЭДТА/Мg}} = 0,001215 \text{ г/мл};$
 V_1 – объем ЭДТА, пошедший на титрование с хром темно–синим кислотным, мл;
 V_2 - объем ЭДТА, пошедший на титрование с мурексидом, мл.

Определение содержания цинка

К исследуемому раствору соли цинка добавляют 80 мл дистиллированной воды, 10 мл аммиачного буферного раствора, 10-12 капель индикатора хромогена черного и титруют раствором трилона Б до перехода вишнево-красной окраски в синюю. Вычисляют массу цинка в граммах в анализируемом объеме по формуле

$$m(\text{Zn}) = C_{\text{H}}(\text{ЭДТА}) \cdot V(\text{ЭДТА}) \cdot M_{\text{э}}(\text{Zn}) / 1000.$$

Узнав у преподавателя титр и объем анализируемого раствора, рассчитывают истинное содержание цинка. Вычисляют ошибки определения.

Контрольные вопросы

1. Какие комплексоны применяются для титриметрического анализа?
2. Приготовление и стандартизация раствора ЭДТА.
3. Как влияет рН на образование комплексов при комплексонометрическом титровании?
4. Что такое металлоиндикаторы? Каков механизм их действия?
5. Приведите примеры комплексонометрического титрования.
6. Жесткость воды и методы её определения и устранения.
7. Решить задачу на конкретном примере.

Метод осадительного титрования

К методам осаждения в титриметрическом анализе относятся методы, основанные на реакциях образования малорастворимых соединений и могут быть классифицированы по признаку:

- применяемых рабочих растворов: аргентометрия, меркурометрия, тиоцианатометрия и т.д.;
- способу фиксирования точки конца титрования: индикаторные, безиндикаторные, физико-химические (например, потенциометрическое титрование галогенидов солями серебра).
- имени автора метода: метод Мора, метод Фольгарда и т.д.

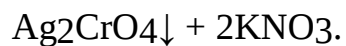
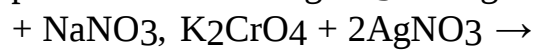
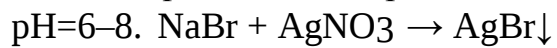
Реакции, применяющиеся в осадительном титровании, должны удовлетворять следующим условиям:

- осадок должен иметь низкую растворимость
- осадок должен выпадать быстро
- образующийся в процессе осаждения осадок должен иметь стехиометрический состав
- должен существовать способ фиксирования конечной точки титрования
- если побочные реакции имеют место, то они не должны оказывать влияние на результат титрования.

Аргентометрия – метод осадительного титрования, в котором в качестве рабочего раствора используется раствор нитрата серебра.

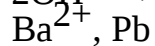
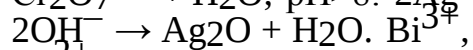
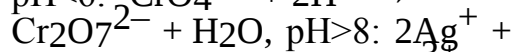
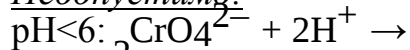
Метод Мора. Прямая аргентометрия. Только для Cl^- , Br^- ; (не используется для I^-). **Титрант** – AgNO_3 ,

индикатор – K_2CrO_4 , среда:



$f_{экв}(NaBr)=1,$

Недопустимо:



Присутствие ионов: $SO_4^{2-}, S^{2-}, PO_4^{3-}, AsO_3^{3-}, BO_3^{3-}, CO_3^{2-};$

Методы осаждения используют для определения неорганических соединений галогенидов, цианидов, тиоцианатов, растворимых солей серебра, среди которых NaCl , KBr , KI , AgNO_3 и др.

Лабораторная работа № 15

Приготовление и стандартизация раствора нитрата серебра. Определение содержания хлорида натрия в пищевой соли.

Цель работы: овладеть методами осадительного титрования, приготовления и стандартизации рабочих растворов аргентометрии. Определить содержание хлорида натрия в пищевой соли.

Посуда:

бюретка емкостью 25 мл (1 шт.);
пипетка емкостью 1, 5 мл (2 шт.);
мерная колба емкостью 500 мл (1 шт.); стаканчик для взвешивания;
воронка;
цилиндр мерный емкостью 10 мл;
мерные колбы или пипетки емкостью 50 и 100 мл; колба коническая емкостью 250 мл (3 шт.).

Реактивы:

Нитрат серебра, х.ч.;
Натрия хлорид, х.ч.;
индикатор: хромат калия K_2CrO_4 , 5%

Приготовление и стандартизация раствора нитрата серебра

Рассчитайте навеску AgNO_3 , необходимую для приготовления 500 мл 0,01 М раствора нитрата серебра.

Навеску препарата взвешивают на аналитических весах, количественно переносят в мерную колбу вместимостью 500 мл, растворяют и доводят до метки дистиллированной водой.

Так как концентрация раствора меняется при хранении, ее периодически проверяют по хлориду натрия «х.ч.» методом отдельных навесок или методом пипетирования.

Готовят 0,01 М раствор хлорида натрия (первичный стандарт), путем растворения навески в мерной колбе вместимостью 100 мл. Аликвоту полученного раствора пипеткой на 20 мл переносят в колбу для титрования, прибавляют 1 мл 5% раствора хромата калия и титруют рабочим раствором нитратом серебра при энергичном перемешивании.

Конец титрования определяют по изменению желтой окраски на

красновато- бурую.

Растворы, содержащие серебро сливают в специальную емкость!

Определение содержания хлорида натрия в пищевой соли.

В три колбы для титрования взять точную навеску поваренной соли, растворить в 20 мл дистиллированной воды, добавить 1 мл 5% раствора хромата калия и титровать рабочим раствором нитрата серебра до изменения окраски хромата калия.

Рассчитайте содержание хлорида натрия в пищевой соли.

Контрольные вопросы

1. Какие требования, предъявляются к реакциям применяемым в осадительном титровании?
2. Виды осадительного титрования?
3. Рабочие растворы в аргентометрии?
4. Методы Мора, Фаянса, Фольгарда?
5. Объекты, определяемые данным методом.

Приложение А

Правила выполнения лабораторных работ

Целью выполняемых лабораторных работ является ознакомление обучающихся с качественным и количественным анализом, приобретение навыков работы с лабораторной посудой, взвешивания, титрования, обработки результатов анализа, ведения рабочей документации.

Каждый студент обязан вести лабораторный журнал (тетрадь), на первой странице которого указываются фамилия, инициалы, курс, группа, учебный год и название лабораторного практикума. Все записи в журнале должны быть четкими и аккуратными. При выполнении работы в журнал заносятся дата, номер, название лабораторной работы, цель, необходимые приборы и реактивы, краткое теоретическое обоснование, последовательность выполнения операций. Результаты взвешивания, титрования записываются только в журнал! Пользоваться отдельными листами для записи запрещается, т.к. это приводит к потере результатов анализа. Записи проводят чернилами, не стирая и не исправляя; в случае ошибки цифру зачеркивают, поясняя рядом причину исправления.

Все уравнения реакций, таблицы, наблюдения, формулы и расчеты по ним приводятся так же в лабораторном журнале. Графики строятся на миллиметровой бумаге с точным обозначением величин на осях координат и указанием единиц измерения; (снабжаются надписями; на графиках проставляется дата выполнения), и вклеиваются в журнал.

При завершении работы отчет по лабораторной работе подписывается у преподавателя.

Обязательным условием правильного выполнения лабораторной работы является чистота рабочего места и посуды. Использованная посуда тщательно ополаскивается водопроводной водой, затем промывается хромовой смесью и водопроводной водой и в заключение - не менее трех

раз дистиллированной водой.

В количественном анализе следует применять наиболее чистые реактивы марки: чистые для анализа (ч.д.а.), химически чистые (х.ч.) или очищенные соответствующим образом.

При работе с реактивами следует соблюдать определенные правила:

1. Реактивы хранят в банках с закрытыми пробками, оберегая от загрязнений. Просыпавшийся на стол реактив нельзя высыпать обратно в ту же банку во избежание загрязнений.

2. Реактивы отбирают из банки шпателем, взвешивают в сухом бюксе или на часовом стекле.
 3. Все растворы готовятся на дистиллированной воде. Приготовленные растворы хранят в склянках с пробками и с этикетками, на которых указаны: название реактива, его концентрация и дата изготовления.
 4. Выливать обратно в склянку отлитый раствор нельзя во избежание загрязнения реактива.
 5. Нельзя класть пробки, закрывающие растворы, прямо на стол.
 6. Растворы веществ, разлагающихся на свету, следует хранить в темных склянках.
 7. На рабочем месте должны находиться только те реактивы, которые необходимы для выполнения текущей работы.
- Использованные реактивы сливаются, рабочее место убирается и сдается лаборанту.

Правила техники безопасности

1. Студент допускается к работе в лаборатории только после инструктажа по технике безопасности, что подтверждается росписью студента и лица, проводившего инструктаж, в специальном журнале.
2. Все студенты, прошедшие инструктаж, должны строго придерживаться правил техники безопасности. За нарушение правил студенты несут ответственность как в административном, так и в судебном порядке.
3. Работа студента в лаборатории разрешается в часы, отведённые по расписанию, а также в дополнительное время, согласованное с преподавателем, под наблюдением преподавателя или лаборанта.
4. Запрещается принимать пищу в лаборатории, пробовать на вкус химические вещества, оставлять какие-либо реактивы в посуде без соответствующей надписи.
5. Все растворы, не подлежащие сливу в канализацию (органические растворители, соли ртути и серебра, легковоспламеняющиеся жидкости, концентрированные кислоты и щелочи и т. д.), следует выливать в особые банки для слива, получив указание лаборанта.
6. Концентрированные кислоты и щелочи, сильнодействующие реактивы (бром и др.) надо хранить в вытяжном шкафу под тягой на подносе и не выносить их оттуда; работать с ними, соблюдая максимальную осторожность.
7. Беря вещество для опыта, следует внимательно прочитать этикетку и проверить содержимое по качественным признакам (цвет, запах, консистенция и др.).
8. При попадании едкого вещества на стол или на пол следует это место сразу же засыпать песком, затем песок собрать и вынести из помещения;

облитое кислотой место промыть раствором соды.

9. Реакции, которые могут сопровождаться сильным разогревом (растворение кислот, щелочей), следует проводить только в посуде из химического стекла, а не в толстостенной посуде. При этом реакционный сосуд помещают в кристаллизатор.

10. Засасывать едкие жидкости в пипетку необходимо только с помощью груши или пневмонасоса, а не ртом.

11. Нагревать растворы на плитке следует только в посуде из химического термостойкого стекла без пробки. При этом посуда должна быть сухой снаружи. Брать нагретые предметы необходимо с помощью полотенца или специальных напальчников.

Будьте внимательны при работе в химической лаборатории!

Приложение Б

РЕАКЦИИ НА КАТИОНЫ ПЕРВОЙ ГРУППЫ

Реактивы	Катионы			
	Na^+	K^+	NH_4^+	Mg^{2+}
NaOH или KOH	-	-	Выделяется NH_3	$\text{Mg}(\text{OH})_2$ Белый осадок растворимый в кислотах
$(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$	-	-	-	$\text{Mg}_2(\text{OH})_2\text{CO}_3$ Белый осадок растворимый в кислотах и солях
Na_2HPO_4			Выделяется NH_3 при кипячении	Mg HPO_4 белый осадок, в присутствии аммиака выпадает
KH_2SbO_4	$\text{Na H}_2\text{SbO}_4$ Белый кристаллический осадок		HSbO_3 белый аморфный осадок	$\text{Mg H}_2\text{SbO}_4$ Белый осадок
$\text{Na}_3[\text{Co}(\text{NO}_2)_6]$		$\text{K}_2\text{Na} [\text{Co}(\text{NO}_2)_6]$ Желтый кристаллический осадок	$(\text{NH}_4)_2\text{Na} [\text{Co}(\text{NO}_2)_6]$ Желтый кристаллический осадок	

РЕАКЦИИ НА КАТИОНЫ ВТОРОЙ ГРУППЫ

Реактивы	Катионы		
	Ca^{2+}	Sr^{2+}	Ba^{2+}
	Белые осадки		
NaOH или KOH	$\text{Ca}(\text{OH})_2$	$\text{Sr}(\text{OH})_2$	$\text{Ba}(\text{OH})_2$
$(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$	Ca CO_3 растворяются	SrCO_3 в минеральных	BaCO_3 и уксусной кислотах

K_2CrO_4	-	$Sr\ CrO_4$ Желтый осадок	$BaCrO_4$ Желтый осадок
------------	---	---------------------------------	-------------------------------

		уксусной кислотах	
$K_2Cr_2O_7$ (в присутствии	-	-	$BaCrO_4$
	Белые осадки растворяются в минеральных и не растворяются в уксусной кислоте		
$(NH_4)_2C_2O_4$	CaC_2O_4	SrC_2O_4	BaC_2O_4

РЕАКЦИИ НА КАТИОНЫ ЧЕТВЕРТОЙ ГРУППЫ

Реакт и вы	Катионы						
	Ag^+	Hg_2^{2+}	Hg^{2+}	Pb^{2+}	Cu^{2+}	Cd^{2+}	Bi^{3+}
	Черные осадки					Желтый	Черный
H_2S или $(NH_4)_2S$	Ag_2S Растворяется в	$HgS + Hg$ Не растворяются в HNO_3 , растворяются в		PbS	CuS	CdS	Bi_2S_3
$NaOH$ или KOH	Ag_2O Черно-бурый осадок, растворимый в NH_3	Hg_2S Черный осадок, раств. в кислотах	HgS Желтый осадок, раств. в кислотах	$Pb(OH)_2$ Белый осадок, растворим в избытке щелочи	$Cu(OH)_2$ Голубой осадок, растворим в избытке	$Cd(OH)_2$ Белый осадок, растворим в аммиаке	$Bi(OH)_3$ Белый осадок не растворим в аммиаке
HCl	$AgCl$ Белый осадок, растворимый в аммиаке	Hg_2Cl_2 Растворяется в HNO_3	-	$PbCl_2$ Белый осадок, растворимый в горячей	-	-	-
KI	AgI Желтый осадок растворимый в тиосульфате натрия	Hg_2I_2	HgI_2 Красный осадок, растворим в избытке $[HgI_4]^{2-}$	PbI_2 Желтый осадок растворим в избытке $[PbI_4]^{2-}$, уксусной	$CuI + I_2$ Белый осадок и бурый		BiI_3 Черно-бурый осадок растворим в избытке $[BiI_4]^-$

K_2CrO_4	Ag_2CrO_4	Hg_2CrO_4	$HgCrO_4$ Желтый	$PbCrO_4$ Желтый			
------------	-------------	-------------	---------------------	---------------------	--	--	--

	бурый осадок раствор яется в	осадок раствор яется в HNO ₃	осадок раствор яется в HNO ₃	осадок раствор яется в NaOH			
--	---------------------------------------	--	--	--------------------------------------	--	--	--

Индикаторы

Приложение
В

Таблица 1

Важнейшие кислотно-основные
индикаторы [8]

Индикатор	Интервал перехода	Окраска индикатора		Концентрация
		кислотной	щелочной	
Кристаллический фиолетовый:1-й	0,13 - 0,5	Желтая	Зеленая	0,1 в воде
Тропеолин ОО	1,4 – 2,6	Красная	Желтая	1,0; 0,1 в воде
Метиловый желтый	2,9 – 4,0	Красная	Желтая	0,1 в 90% спирте
Бромфеноловый синий	3,0 – 4,6	Желтая	Синяя	0,1 в 20% спирте
Конго красный	3,0 – 5,2	Синяя	Фиолетовая	1,0; 0,1 в воде
Метиловый оранжевый	3,1 – 4,4	Розовая	Желтая	0,1 в воде
Бромкрезоловый синий	3,8 – 5,4	Желтая	Синяя	0,1 в 20% спирте
Метиловый красный	4,2 – 6,2	Красная	Желтая	0,1 в 20% спирте
Хлорфеноловый красный	4,8 – 6,6	Желтая	Красная	0,1 в 20% спирте
Лакмус	5,0 – 8,0	Красная	Синяя	1,0 в воде
Бромкрезоловый	5,2 – 6,8	Желтая	Пурпурная	0,1 в 20% спирте
Бромтимоловый синий	6,0 -7,6	Желтая	Синяя	0,1 в 20% спирте
Феноловый красный	6,8 – 8,4	Желтая	Красная	0,1 в 20% спирте
Тимоловый синий	8,0 – 9,6	Желтая	Синяя	0,01 в 20% спирте

Фенолфталеин	8,2 - 10	Бесцветна я	Розовая	0,1 в 60% спирте
Тимолфталеин	9,4 – 10,6	Бесцветна я	Синяя	0,1 в 90% спирте

Таблица 2

Наиболее распространенные индикаторы в
комплексометрии
(металлоиндикаторы) [8]

Индикатор	Определяем	Окраска		
		комплекс	свободно	
Мурексид	Ca^{2+}	Красная (розовая)	Фиолетовая	0,2% смесь с NaCl
Эриохром черный Т (кислотный хром черный)	Cd^{2+} , Co^{2+} , Ca^{2+} , Mg^{2+} , Zn^{2+}	Вино- красная	Синяя	1% смесь с NaCl
Кислотный хром синий Т (кислотный хром темно-синий)	Mg^{2+} , Zn^{2+} , Pb^{2+} - $\text{pH}=10$	Красная	Синяя	0,1%- спирт
Сульфосалициловая кислота	Fe^{3+} , $\text{pH} = 2-3$	Красная	Желтая	5% в

Таблица 3

Важнейшие окислительно-восстановительные
индикаторы [8]

Индикатор	Потенциал перехода	Окраска индикатора		Раствор
		окисленной формы	восстановленной	
Нитроферроин	1,25	Бледно-голубая	Красная	0,025M в воде
Ферроин	1,06	Бледно-голубая	Красная	0,025M в воде
N - Фенилантрапиновая 2,2 - Дипиридил	1,00 0,97	Красно-фиолетовая Бледно-голубая	Бесцветная Красная	0,2% в воде; 0,2% в Na_2CO_3 В разбавленных HCl , H_2SO_4
Дифиниламин -4- сульфонат	0,84	Синяя	Бесцветная	0,05% в воде
Дифенламин	0,76	Фиолетовая	Бесцветная	1% в H_2SO_4 (конц.)
Дифенилбензидин	0,76	Фиолетовая	Бесцветная	То же
Индигокармин	-0,125 ($\text{pH}=7$)	Синяя	Бесцветная	0,05% в воде

Таблица 4

Нормальные окислительно-восстановительные
потенциалы в водных растворах при
25°C [8]

Элемент	Высшая степень окисления	+ne	Низшая степень окисления	$E^0, \text{В}$
Br	Br_2	+2e	2Br^-	+1,087

C	$2\text{CO}_2 + 2\text{H}^+$	+2e	$\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4$	-0,49
Cl	Cl_2	+2e	2Cl^-	+1,35
	$2\text{HOCl} + 2\text{H}^+$	+2e	$\text{Cl}_2 + \text{H}_2\text{O}$	9
Cr	$\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-} + 14\text{H}^+$	+6e	$2\text{Cr}^{3+} + 7\text{H}_2\text{O}$	+1,63
	$\text{CrO}_4^{2-} + 4\text{H}_2\text{O}$	+3e	H_2O	+1,33
			Cr(OH)_3	-0,13
Cu	$\text{Cu}^{2+} + \text{I}^-$	+e	CuI	+0,86
Fe	Fe^{3+}	+e	Fe^{2+}	+0,77
H	$\text{H}_2\text{O}_2 + 2\text{H}^+$	+2e	$2\text{H}_2\text{O}$	+1,77
I	I_2	+2e	2I^-	+0,53
		+2e	3I^-	6
Mn	MnO_4^-	+e	MnO_4^{2-}	+0,55
	$\text{MnO}_4^- + 2\text{H}_2\text{O}$	+3e	$\text{MnO}_2 + 4\text{OH}^-$	8
	$\text{MnO}_4^- + 4\text{H}^+$	+5e	Mn^{2+}	+0,60
O	$\text{O}_2 + 2\text{H}^+$	+2e	H_2O	+0,68
	$\text{H}_2\text{O}_2 + 2\text{H}^+$	+2e	$2\text{H}_2\text{O}$	2
S	$\text{S}_4\text{O}_6^{2-}$	+2e	$\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$	+0,09
	$\text{SO}_4^{2-} + 4\text{H}^+$	+2e	$\text{H}_2\text{SO}_3 + \text{H}_2\text{O}$	+0,17

Свойства
растворов

Приложение
Г

Плотность и концентрация некоторых кислот [8] Таблица 5

Плотность при 20°C	Концентрация HCl		Концентрация		Концентрация		Концентрация	
	%	моль/л	%	моль/л	%	моль/л	%	моль/л
1,00	0,360	0,099	0,261	0,027	0,33	0,052	0,296	0,030
1,02	4,388	1,227	3,242	0,377	3,98	0,645	4,00	0,4164
1,04	8,49	2,421	6,237	0,661	5,78	0,945	7,643	0,811
1,06	12,51	3,638	9,129	0,987	10,97	1,845	11,19	1,210
1,08	16,47	4,878	11,96	1,317	14,31	2,453	14,60	1,609
1,10	20,39	6,150	14,73	1,652	17,58	3,068	17,87	2,005

1,12	24,25	7,449	17,43	1,990	20,79	3,696	21,03	2,403
1,14	28,18	8,809	20,08	2,334	23,94	4,330	24,07	2,800
1,16	32,14	10,225	22,67	2,681	27,00	4,970	27,05	3,203
1,18	36,23	11,73	25,21	3,033	30,00	5,618	29,94	3,606

1,20	40,00	13,14	27,72	3,391	32,94	6,273	32,75	4,010
1,22			30,18	3,754	35,93	6,956	32,50	4,420
1,24			32,61	4,123	39,02	7,679	38,17	4,829
1,26			35,01	4,498	42,14	8,246	40,79	5,245
1,28			37,36	4,876	45,27	9,195	43,37	5,655
1,30			39,68	5,259	48,42	9,990	45,88	6,087
1,32			41,95	5,646	51,71	10,83	48,30	6,506
1,34			44,17	6,035	55,13	11,72	50,66	6,928
1,36			46,33	6,424	56,95	12,20	53,00	7,355
1,38			48,45	6,817	62,70	13,73	55,28	7,784
1,40			50,50	7,208	66,97	14,88	57,54	8,221
1,42			52,51	7,603			59,74	8,658
1,44			54,49	8,000			61,92	9,099
1,46			56,41	8,397			64,03	9,541
1,48			58,31	8,799			66,09	9,982
1,50			60,17	9,202			68,10	10,42
1,52			62,00	9,608			70,07	10,86
1,54			63,81	10,02			72,00	11,32
1,56			65,59	10,43			73,89	11,76
1,58			67,35	10,85			75,76	12,12
1,60			69,09	11,27			77,60	12,67
1,62			70,82	11,70			79,40	13,12
1,64			72,52	12,13			81,21	13,59
1,66			74,22	12,56			82,96	14,06
1,68			75,92	13,00			84,68	14,52
1,70			77,63	13,46			86,38	14,98
1,78			85,16	15,46				
1,82			91,11	16,91				
1,84			95,72	17,91				

Таблица 6

Плотность и концентрация растворов щелочей [8]

Плотность при 20°C	Концентрация NaOH		Концентрация		Плотность при 20°C	Концентрация NH ₃	
	%	моль/л	%	моль/л		%	моль/л
1,00	1,059	0,040	0,197	0,035	0,998	0,046	0,0273
1,02	1,94	0,494	2,38	0,434	0,994	0,977	0,570
1,04	3,75	0,971	4,58	0,848	0,990	1,89	1,100
1,06	5,56	1,474	6,74	1,27	0,986	2,82	1,635
1,08	7,38	1,992	8,89	1,71	0,982	3,78	2,18
1,10	9,19	2,527	11,03	2,15	0,978	4,76	2,73
1,12	11,01	3,082	13,14	2,62	0,974	5,75	3,29
1,14	12,83	3,655	15,22	3,09	0,970	6,75	3,84
1,16	14,64	4,244	17,29	3,58	0,966	7,77	4,41

1,18	16,44	4,850	19,35	4,07	0,962	8,82	4,98
1,20	18,26	5,476	21,38	4,57	0,958	9,87	5,55
1,22	20,07	6,122	23,38	5,08	0,954	10,95	6,13

1,24	21,90	6,788	25,36	5,60	0,950	12,03	6,71
1,26	23,73	7,475	27,32	6,135	0,946	13,14	7,29
1,28	25,56	8,178	29,25	6,67	0,942	14,29	7,91
1,30	27,41	8,906	31,15	7,22	0,938	15,47	8,52
1,32	29,26	9,656	33,03	7,77	0,934	16,55	9,13
1,34	31,14	10,43	34,90	8,335	0,930	17,85	9,75
1,36	33,06	11,24	36,73	8,905	0,926	19,06	10,37
1,38	35,01	12,08	38,56	9,48	0,922	20,27	10,97
1,40	36,99	12,95	40,37	10,07	0,918	21,50	11,59
1,42	38,99	13,84	42,16	10,67	0,914	22,75	12,31
1,44	41,03	14,77	43,92	11,28	0,910	24,03	12,84
1,46	43,12	15,74	45,66	11,88	0,906	25,33	13,48
1,48	45,22	16,73	47,39	12,50	0,902	26,67	14,12
1,50	47,33	17,75	49,10	13,13	0,898	28,00	14,76
1,52	49,44	18,78	50,80	13,76	0,894	29,33	15,40
1,54			52,05	14,24	0,890	30,69	16,04

Таблица 7

Произведение растворимости (ПР) некоторых
малорастворимых
солей [8]

Соединени	ПР	рПР	Соединени	ПР	рПР
Ag ₃ AsO ₄	1,0*10 ⁻²²	22	CuCl	1,2*10 ⁻⁶	5,92
AgBr	5,3*10 ⁻¹³	12,28	CuI	1,1*10 ⁻¹²	11,96
Ag ₂ CO ₃	1,2*10 ⁻¹¹	11,09	Cu(OH) ₂	8,3*10 ⁻¹⁹	19,08
AgCl	1,78*10 ⁻¹⁰	9,75	CuS	6,3*10 ⁻³⁶	35,20
Ag ₂ CrO ₄	1,1*10 ⁻¹¹	11,95	Fe(OH) ₂	7,1*10 ⁻¹⁶	15,15
AgI	8,3*10 ⁻¹⁷	16,08	Fe(OH) ₃	6,3*10 ⁻³⁸	37,2
Ag ₃ PO ₄	1,3*10 ⁻¹⁹	19,89	FeS	5*10 ⁻¹⁸	17,3
Ag ₂ S	6,3*10 ⁻⁵⁰	49,2	Hg ₂ Br ₂	5,8*10 ⁻¹⁵	22,24
BaCO ₃	4,0*10 ⁻⁹	9,40	Hg ₂ Cl ₂	1,3*10 ⁻¹⁷	17,88
BaC ₂ O ₄	1,1*10 ⁻⁷	6,96	Hg ₂ I ₂	4,5*10 ⁻²⁹	28,35
BaCrO ₄	1,2*10 ⁻¹⁰	9,93	HgS	1,6*10 ⁻⁵²	51,8
Ba ₃ (PO ₄) ₂	6,0*10 ⁻³⁰	38,22	Pb Br ₂	9,1*10 ⁻⁶	5,04
BaSO ₄	1,1*10 ⁻¹⁰	9,97	Pb CO ₃	7,5*10 ⁻¹⁴	13,13
CaCO ₃	3,8*10 ⁻⁹	8,42	Pb C ₂ O ₄	4,8*10 ⁻¹³	9,32
CaC ₂ O ₄	2,3*10 ⁻⁹	8,64	Pb Cl ₂	1,6*10 ⁻⁸	4,79
CaCrO ₄	7,1*10 ⁻⁴	3,15	Pb CrO ₄	1,8*10 ⁻¹³	13,75
CaF ₂	4,0*10 ⁻¹¹	10,40	Pb I ₂	1,1*10 ⁻⁹	8,98
Ca SO ₄	2,5*10 ⁻⁵	4,6	Sr CO ₃	1,1*10 ⁻⁷	9,96
CdCO ₃	1,0*10 ⁻⁸	12	Sr C ₂ O ₄	1,6*10 ⁻⁷	6,80
Cd C ₂ O ₄	1,5*10 ⁻⁸	7,8	Sr CrO ₄	3,6*10 ⁻⁵	4,44
Cd(OH) ₂	2,2*10 ⁻¹⁴	13,66	Sr ₃ (PO ₄) ₂	1*10 ⁻³¹	31

CdS	$1,6 \cdot 10^{-7}$	27,8	Sr SO ₄	$3,2 \cdot 10^{-7}$	6,49
CuBr	$5,25 \cdot 10^{-7}$	8,28	Zn(OH) ₂	$1,4 \cdot 10^{-7}$	10,86
CuCN	$3,2 \cdot 10^{-7}$	19,49	Zn CO ₃	$1,45 \cdot 10^{-7}$	10,84
Cu CO ₃	$2,5 \cdot 10^{-7}$	9,6	Zn C ₂ O ₄	$2,75 \cdot 10^{-7}$	7,56

Cu C ₂ O ₄	3*10 ⁻⁹	7,5	Zn ₃ (PO ₄) ₂	9,1*10 ⁻	32,04
Cu CrO ₄	3,6*10 ⁻⁹	5,44	ZnS	1,6*10 ⁻	21,60

ПРИЛОЖЕНИЕ Д

Пример оформления лабораторной работы по титриметрическим методам анализа

Лабораторная работа № . Приготовление раствора соляной кислоты и установка его титра

Цель работы: приготовить рабочий раствор кислоты хлороводородной и определить его концентрацию по установочному веществу.

Приборы и реактивы, посуда:

- бюретка на 25 мл – 1 шт.;
- кислота хлороводородная концентрированная, ч.д.а.;
- мерная колба емкостью 500 мл или 1000 мл – 1 шт.;
- мерный цилиндр емкостью 100 мл – 1 шт.;
- воронка с бойком для ампул фиксаля;
- бюкс или часовое стекло для взятия навески;
- колбы конические емкостью 150 – 250 мл – 3 шт.;
- пипетка емкостью 10 мл – 1 шт.;
- натрия карбонат, ч.д.а. или х.ч.;
- индикатор – метиловый оранжевый, 0,1 % в воде;
- индикатор – фенолфталеин, 1,0 % в спирте.

Теоретическое обоснование. В основе метода кислотно-основного титрования лежит реакция нейтрализации, которая может быть выражена следующим ионным уравнением:



Этим методом пользуются для количественного определения кислот, оснований, солей слабых кислот или оснований. Наиболее часто для этих целей используются титрованные растворы соляной и серной кислот (ацидиметрия) или титрованные растворы гидроксида натрия и гидроксида калия (алкалиметрия).

Точку эквивалентности, когда количество прибавленного титрованного раствора становится эквивалентным количеству реагирующего с ним определяемого вещества в методе нейтрализации определяют с помощью кислотно-основных индикаторов или инструментальными методами.

Порядок выполнения работы. Перечень операций:

1. Подготовить мерную колбу (1 л), воронку с бойком, воду дистиллированную.
2. Ампулу фиксанала HCl освободить от надписи, промыть дистиллированной водой.
3. Пробить бойком нижний конец ампулы и другим бойком верхний конец, слить содержимое ампулы в колбу. Ампулу многократно промыть водой в воронке.
4. Довести объем дистиллированной водой до метки, периодически тщательно перемешивая, не переворачивая колбы.
5. Закрыть колбу пробкой, перемешать полученный раствор, переворачивая колбу вертикально, подождать, когда стечет весь раствор, удерживая при этом пробку рукой.

6. Довести объем дистиллированной водой до метки, периодически тщательно перемешивая, не переворачивая колбы.
7. Закрывать колбу пробкой, перемешать полученный раствор, переворачивая колбу вертикально, подождать, когда стечет весь раствор, удерживая при этом пробку рукой.
8. Промыть бюретку трижды полученным раствором и заполнить.
9. Взять три точные навески установочного вещества Na_2CO_3 .
10. Растворить в воде и оттитровать с индикатором до изменения окраски
11. Записать результаты и произвести расчеты.

Проведение работы. Определение нормальности полученного раствора хлороводородной кислоты:

1. Предварительное взвешивание пустого бюкса – 10, 2425 г
2. Колбы для титрования пронумеровать карандашом пол стекла.

	1 навеска	2 навеска	3 навеска
масса бюкса с навеской, г	10, 3435	10, 3427	10,3423
масса пустого бюкса, г	10, 2425	10,2427	10,2426
масса навески, г	0, 1010	0,1000	0,0997
Объем, пошедший на титрование, мл	19,09	19,10	19,05

3. Расчет нормальности полученного раствора

$$C_H = 0,1010 \cdot 1000 / (19,09 \cdot 53) = 0, 0998;$$

$$C_H = 0,1000 \cdot 1000 / (19,10 \cdot 53) = 0, 0988;$$

$$C_H = 0,0997 \cdot 1000 / (19,05 \cdot 53) = 0, 0987.$$

4. Расчет среднего значения

$$C_H(\text{ср}) = (0,998 + 0,0988 + 0,0987) / 3 = 0,0991$$

5. Расчет поправочного коэффициента

$$K = 0,0991 / 0,1 = 0, 9910$$

6. Провести определение содержания вещества в контрольной задаче, расчет ошибки определения и написать вывод.

Подпись преподавателя