

**УМАНСКИЙ ГОСУДАРСТВЕННЫЙ  
ПЕДАГОГИЧЕСКИЙ УНИВЕРСИТЕТ  
ИМЕНИ ПАВЛА ТЫЧИНЫ**

**Галушко С.Н.**

**АНАЛИТИЧЕСКАЯ ХИМИЯ  
УЧЕБНОЕ ПОСОБИЕ**

**Умань – 2016**

**УДК 539.1**  
**ББК 28.072**  
**Г- 49**

*Галушко С. Н.* Аналитическая химия: Учебное пособие. (1-ое изд.) – Умань: АЛМИ, 2016. – 130 с.

**Рецензенты:**

**В. П. Казимиров**, доктор химических наук, профессор Киевского национального университета имени Тараса Шевченка

**В. Ф. Валюк**, кандидат химических наук, доцент Уманского государственного педагогического университета имени Павла Тычины

В учебном пособии подано программу, материалы для лабораторных и практических занятий, задания для самостоятельной и индивидуальной работы по основным разделам курса аналитической химии. По каждой теме предлагаются контрольные вопросы и задания.

*Рекомендовано к печати решением совета естественно-географического факультета Уманского государственного педагогического университета имени Павла Тычины (протокол №1 от 30 августа 2016 года).*

Курс аналитической химии предназначен обеспечить необходимую теоретическую основу при формировании будущих учителей химии для успешного усвоения специальных дисциплин.

Изучение аналитической химии базируется на учении о строении атома и вещества, направлении химических процессов (химическая термодинамика), скорости химических процессов (химическая кинетика), общей и неорганической химии, которые теоретически обосновывают методы и приемы химического анализа. Основными темами по аналитической химии, которые должны освоить студенты, должны быть следующие:

1. Объект, предмет, задачи и методы аналитической химии.
2. Качественный химический анализ как первая ступень аналитического исследования.
3. Теоретические основы аналитической химии (равновесие в гомогенных системах; равновесие в гетерогенных системах; равновесие в растворах солей, которые гидролизуют и амфотерных соединений; основы теории окислительно-восстановительных процессов, которые используют в качественном анализе; основы теории образования и распада координационных соединений).
4. Вступление к количественному анализу (метрологические характеристики методов количественного анализа).
5. Основные химические методы количественного анализа (гравиметрический анализ; титриметрический анализ: кислотно-основное титрование (протолитометрия), окислительно-восстановительное титрование (оксредметрия)).

Учебное пособие представляет собой часть учебно-методического комплекса по аналитической химии и является руководством к проведению лабораторных занятий для студентов. Основная цель данного пособия - закрепление теоретических знаний путем формирования практических навыков в области аналитической химии. В пособие вошли наиболее типичные лабораторные работы, представляющие основные разделы аналитической химии: качественный и количественный анализы. Лабораторные работы содержат краткие теоретические сведения, принцип метода с изображением структурных формул и реакций взаимодействующих веществ, перечень основных материалов, реактивов и оборудования, подробное описание хода работы и предполагаемых результатов.

В учебном пособии выделены разделы-модули, которые должны последовательно усваиваться студентами.

**ОПИСАНИЕ УЧЕБНОЙ ДИСЦИПЛИНЫ  
«АНАЛИТИЧЕСКАЯ ХИМИЯ»**

Курс: подготовка бакалавров	Направление, специальность	Характеристика учебной дисциплины
<p>Количество кредитов, относительно ЕКТС: <b>12</b></p> <p>Количество модулей: <b>2</b></p> <p>Общее количество часов: <b>360</b></p>	<p>Область знаний: 0401 Естественные науки Направление подготовки: <b>6.040101</b> <b>Химия</b> Специализация: <b>информатика</b></p> <p>Образовательный уровень: <b>Бакалавр</b></p>	<p>Обязательная Семестр: <b>3,4</b></p> <p>Лекции (теоретическая подготовка): <b>56 час.</b></p> <p>Лабораторные работы: <b>84 час.</b></p> <p>Самостоятельная работа: <b>220 час.</b></p> <p>Вид контроля: 3 семестр – зачет, 4 семестр – экзамен</p>

# ПРОГРАММА УЧЕБНОЙ ДИСЦИПЛИНЫ «АНАЛИТИЧЕСКАЯ ХИМИЯ»

## Содержательный модуль 1. Качественный анализ

*Тема 1. Введение. Предмет, задачи, классификация методов качественного и количественного анализа аналитической химии. Место аналитической химии в системе естественных наук и общественном производстве. Понятие об анализе вещества, аналитические реакции и требования к ним.*

Предмет аналитической химии. Место аналитической химии в системе наук, ее связь с практикой. Значение аналитической химии в развитии естествознания, техники, народного хозяйства. Основные аналитические проблемы. Основные этапы развития аналитической химии, современные тенденции развития: инструментализация, математизация, автоматизация, переход к многокомпонентному анализу.

Классификации методов анализа. Химические, физико-химические и физические методы анализа. Анализ мокрым и сухим методами. Капельный и микрокристаллоскопический анализ.

Понятие об анализе вещества, аналитические реакции и требования к ним. Характерность, селективность, специфичность. Чувствительность аналитических реакций, способы ее выражения.

Обнаружении ионов в растворах. Групповые реагенты. Групповые и характерные реакции. Дробный и систематический ход анализа. Системы анализа: кислотнo-щелoчная, сульфидная, аммиачно-фосфатная.

*Тема 2. Правила безопасности, санитарно-гигиенические нормы работы, оборудование, посуда, техника работы в аналитической лаборатории.*

Правила безопасности и техника работы в аналитической лаборатории. Посуда, приборы, оборудование для работы в химической лаборатории. Ознакомление с практическими приемами, выполнение отдельных операций анализа, ведение лабораторного журнала.

*Тема 3. Закон действующих масс как теоретическая основа аналитической химии. Теория электролитической диссоциации.*

Понятие скорости реакции для гомогенных и гетерогенных систем. Зависимость скорости реакции от концентрации реагирующих веществ. Закон действующих масс. Применение закона действия масс к обратимым процессам. Уравнение для расчета константы химического равновесия.

Теория электролитической диссоциации. Константа и степень электролитической диссоциации. Взаимосвязь между степенью и константой диссоциации для слабых электролитов. Закон разведения В. Оствальда. Методика расчетов с использованием степени и константы диссоциации.

Электролитическая диссоциация воды. Ионное произведение воды: вывод общей формулы. Понятие рН и рОН растворов, взаимосвязь между ними. Способы определения рН.

Понятие кислотно-основных индикаторов. Область перехода и показатель титрования рТ данного индикатора.

*Тема 4. Закон действующих масс и процессы гидролиза в химическом анализе.*

Понятие гидролиза, его виды. Гидролиз солей. Механизм гидролиза. Константа и степень гидролиза. Вывод формул для расчета константы, степени гидролиза, рН и рОН солей. Усиление и ослабление гидролиза. Значение гидролиза в анализе.

*Тема 5. Буферные системы, их использование в химическом анализе.*

Понятие буферных систем, их типы. Буферная емкость. Механизм буферного действия. Расчет рН буферных систем различных типов, образованных растворами:

- а) слабой кислоты и соли этой кислоты;
- б) слабого основания и соли этого основания;
- в) двух солей.

Использование буферных растворов в химическом анализе.

*Тема 6. Закон действующих масс и гетерогенные процессы в химическом анализе.*

Равновесие между жидкой и твердой фазами. Произведение растворимости: вывод общей формулы, методика расчетов произведения растворимости по растворимости веществ и расчет растворимости вещества при произведении растворимости. Влияние одноименных ионов на растворимость. Солевой эффект.

Осаждение. Факторы, влияющие на полноту осаждения: растворимость осаждаемых соединения, природа и количество осадителя, ионная сила и рН раствора. Дробное осаждение. Растворение осадков. Преобразование одних малорастворимых осадков на другие.

*Тема 7. Коллоидные растворы в химическом анализе.*

Признаки объектов коллоидной химии. Классификация поверхностных явлений. Дисперсность. Степень дисперсности. Классификация дисперсных систем. Получение коллоидных систем и их очистка. Свойства дисперсных систем. Использование коллоидных растворов в химическом анализе.

*Тема 8. Окислительно-восстановительные процессы в химическом анализе.*

Стандартные окислительно-восстановительные потенциалы, использование окред-потенциалов для определения направления окислительно-восстановительных реакций. Подбор эффективных окислителей и восстановителей для выявления ионов в растворе. Влияние рН среды и концентрации редокс-формы на протекание реакции. Составление уравнений реакций окисления-восстановления с использованием подбора коэффициентов по методу электронного баланса.

Использование реакций окисления-восстановления в анализе.

*Тема 9. Закон действующих масс и процессы комплексообразования в химическом анализе.*

Комплексообразование, его общая характеристика. Диссоциация комплексных соединений. Константа неустойчивости. Расчеты концентрации продуктов диссоциации комплексных ионов. Разрушение комплексных ионов. Использование комплексных соединений в качественном анализе для открытия и отделения ионов. Маскировка мешающих ионов. Органические реагенты в качественном анализе.

*Тема 10. Аналитические группы катионов кислотно-щелочной классификации. Характерные реакции на катионы.*

Катионы первой аналитической группы (группы щелочных металлов и аммония). Общая характеристика группы. Характерные реакции на катионы калия, натрия, аммония, открытие их в смеси.

Решение контрольной экспериментальной задачи на смесь катионов первой аналитической группы.

Катионы второй аналитической группы (группы соляной кислоты). Общая характеристика группы. Характерные реакции на катионы свинца. Открытие их в смеси катионов.

Катионы третьей аналитической группы (группы серной кислоты). Общая характеристика группы. Характерные реакции на катионы бария, стронция, кальция. Решение контрольной экспериментальной задачи на смесь катионов третьей аналитической группы.

Систематический ход анализа смеси катионов первой, второй и третьей аналитических групп. Решение контрольной экспериментальной задачи на смесь катионов I, II, III аналитических групп.

Катионы четвертой аналитической группы (группы катионов амфотерных гидроксидов). Общая характеристика группы. Характерные реакции на катионы алюминия.

Катионы пятой аналитической группы (группы катионов гидроксидов, нерастворимых в лугах). Общая характеристика группы. Характерные реакции катионов железа (II) и (III), марганца, магния.

Катионы шестой аналитической группы (группы катионов комплексобразующих гидроксидов). Общая характеристика группы. Характерные реакции на катионы меди, кобальта.

*Тема 11. Классификация анионов на аналитические группы. Характерные реакции на анионы.*

Анионы первой аналитической группы, их общая характеристика. Характерные реакции сульфат-, сульфо-, карбонат-, фосфат-, силикат- анионов.

Анионы второй и третьей аналитических групп, их общая характеристика. Характерные реакции хлорид, бромид-, йодид-, сульфид-, нитрит-, нитрат, ацетат- анионов.

Анализ смеси анионов трех аналитических групп. Решение контрольной экспериментальной задачи на смесь анионов трех групп.

*Тема 12. Анализ неизвестного индивидуального вещества.*

Анализ неизвестного индивидуального вещества. Анализ раствора без осадка. Анализ раствора с осадком. Решение контрольной экспериментальной задачи на анализ неизвестного индивидуального вещества.



## **Содержательный модуль 2. Количественный анализ**

### *Тема 13. Предмет, методы количественного анализа.*

Задача количественного анализа, его научное и практическое значение. Современная классификация методов количественного анализа. Химические методы анализа, их характеристика. Основные стадии химического анализа. Отбор проб для анализа. Аналитические измерительные приборы, весы. Мерная аналитическая посуда. Правильность и точность (воспроизводимость) анализа. Ошибки в количественном анализе. Классификация ошибок. Ошибки систематические и случайные. Промахи. Пределы допускаемых ошибок. Ошибки абсолютные и относительные.

### *Тема 14. Гравиметрический (весовой) анализ.*

Суть гравиметрического анализа. Выбор навески. Основные операции гравиметрического анализа. Осаждаемая и гравиметрическая формы осадка. Выбор осадителя. Количество осадителя. Осадки кристаллические и аморфные, условия их осаждения. Соосаждение. Прямые и косвенные методы определения веществ весовым способом. Количественное осаждение. Осадки, их образование, свойства. Зависимость растворимости осадка от его структуры и размера частиц. Влияние различных факторов на структуру и дисперсность осадков. Старение осадков. Чистота осадков и причины их загрязнения. Соосаждение (адсорбция, окклюзия, изоморфизм). Адсорбционные свойства осадков. Отрицательное и положительное значение явления соосаждения в анализе при определении малых количеств («следов»), примесей. Оптимальные условия количественного выделения и растворения осадков. Медленное и быстрое осаждение. Осаждения из гомогенного раствора (метод возникающих реактивов).

Аналитические весы. Требования, которым должны удовлетворять аналитические весы. Факторы, влияющие на точность взвешивания. Чувствительность, устойчивость, правильность и точность весов. Правила пользования аналитическими весами.

Техника выполнения анализа. Подготовка вещества к анализу. Средняя проба. Методы перевода в раствор труднорастворимых веществ, природных и технических материалов. Аналитические операции: сплавление, растворение, выпаривание, осаждение, фильтрование и промывание осадков. Лабораторная посуда. Мерная посуда. Подготовка посуды к анализу.

### *Тема 15. Титриметрический (объемный) анализ.*

Суть титриметрического анализа. Требования, предъявляемые к реакциям в титриметрическом анализе. Выражение концентрации раствора через молярность и эквивалентную концентрацию. Исходные вещества, требования к ним. Приготовление исходных (стандартных) и рабочих (стандартизованных) растворов. Измерительная посуда. Общие приемы титрования: прямое и обратное титрование, метод пикетирования и метод отдельных навесок. Точка эквивалентности. Точка конца титрования. Расчеты в титриметрическом анализе. Классификация методов титриметрического анализа по типу реакций, лежащих в основе определений.

### *Тема 16. Метод кислотно-основного титрования (метод нейтрализации).*

Суть и классификация метода кислотно-основного титрования. Ацидиметрия, алкалометрия. Рабочие растворы. Точка эквивалентности, конечная точка титрования. Индикаторы метода кислотно-основного титрования. Показатель перехода индикатора, показатель титрования  $pT$ . Кривые титрования. Выбор индикатора для различных случаев титрования: сильная кислота и сильное основание, слабое основание и сильная кислота. Индикаторные погрешности. Применение кислотно-основного титрования.

Изготовление рабочих растворов метода нейтрализации. Кислотно-основное титрование. Установка титра соляной кислоты по тетраборату натрия, титра щелочи по соляной кислоте.

### *Тема 17. Методы окисления - восстановления (оксредметрии).*

Общая характеристика методов оксредметрии и окислительно-восстановительных реакций, пригодных для объемного титрования.

Перманганатометрия. Титрования перманганатом в кислой и щелочной средах. Применение перманганатометрического титрования. Приготовление и установление титра рабочего раствора перманганата калия по щавелевой кислоте.

Йодометрия. Суть метода, общая характеристика метода. Фиксирование точки эквивалентности. Рабочие растворы в йодометрии. Исходные растворы. Изготовление рабочего раствора йода точной концентрации. Крахмал как индикатор. Тиосульфат как восстановитель.

### *Тема 18. Методы осаждения и комплексообразования.*

Характеристика и теоретическое обоснование методов осаждения. Определение конечной точки титрования. Аргентометрия. Метод Мора. Хромат калия в качестве индикатора. Значение произведения растворимости образуемых соединений. рН среды и концентрации индикатора. Определение хлоридов. Кривые титрования. Ошибки титрования. Прямое титрование - определение серебра. Обратное титрование - определение хлоридов.

Принцип метода комплексообразования (комплексометрия). Использование неорганических и органических веществ в комплексометрии. Этилендиаминтетраацетат натрия как титрант. Условия комплексометрического титрования. Методы индикации конечной точки титрования. Применение комплексометрии в практике химического анализа (определение жесткости воды).

### *Тема 19. Физико-химические методы анализа.*

Фотометрический анализ. Спектрофотометрические методы анализа. Законы светопоглощения и причины отклонения от них.

Электрохимические методы анализа. Потенциометрический метод. Аппаратура, индикаторные электроды и электроды сравнения. Кривые титрования. Применение потенциометрии: титрования кислотно-основное, окислительно-восстановительное.

Кондуктометрический метод. Основные принципы метода. Зависимость электропроводности от концентрации ионов.

**СТРУКТУРА УЧЕБНОЙ ДИСЦИПЛИНЫ  
«АНАЛИТИЧЕСКАЯ ХИМИЯ»**

Название тем	Количество часов					
	всего	в том числе				
		л	пр.	лаб.	инд.	с. р.
<b>Содержательный модуль 1. Качественный анализ</b>						
Тема 1. Введение. Предмет, классификация качественного и количественного анализа аналитической химии. Задачи, методов и анализа	8	2		2		4
Тема 2. Правила безопасности, санитарно-гигиенические нормы работы, оборудование, посуда, техника работы в аналитической лаборатории.	8	2		2		4
Тема 3. Закон действующих масс как теоретическая основа аналитической химии. Теория электролитической диссоциации.	12	2		2		8
Тема 4. Закон действующих масс и процессы гидролиза в химическом анализе.	8	2		2		4
Тема 5. Буферные системы, их использование в химическом анализе.	10	2		4		4
Тема 6. Закон действующих масс и гетерогенные процессы в химическом анализе.	18	2		4		12
Тема 7. Коллоидные растворы в химическом анализе.	8	2		2		4

Тема 8. Окислительно-восстановительные процессы в химическом анализе.	16	2		4		10
Тема 9. Закон действующих масс и процессы комплексообразования в химическом анализе.	12	2		2		8
Тема 10. Аналитические группы катионов кислотно-щелочной классификации. Характерные реакции на катионы.	56	8		20		28
Тема 11. Классификация анионов на аналитические группы. Характерные реакции на анионы.	32	4		12		16
Тема 12. Анализ неизвестного индивидуального вещества.	22	2		4		16
Всего за содержательный модуль 1	210	32		60		118
<b>Содержательный модуль 2. Количественный анализ</b>						
Тема 13. Предмет, методы количественного анализа.	8	2		2		4
Тема 14. Гравиметрический (весовой) анализ.	10	2		2		6
Тема 15. Титриметрический (объемный) анализ.	32	4		4		24
Тема 16. Метод кислотно-основного титрования (метод нейтрализации).	32	4		4		24
Тема 17. Методы окисления – восстановления (оксидометрии).	28	4		8		16

Тема 18. Методы осаждения и комплексообразования.	22	4		2		16
Тема 19. Физико-химические методы анализа.	18	4		2		12
Всего за содержательный модуль 2	150	24		24		102
<b>Всего часов</b>	360	56		84		220

## ТЕМЫ ЛАБОРАТОРНЫХ ЗАНЯТИЙ

### Содержательный модуль 1. Качественный анализ

1.	Правила работы в химической лаборатории. химическая посуда. Лабораторная работа.	4 час.
2.	Закон действующих масс как теоретическая основа аналитической химии. Теория электролитической диссоциации. Равновесие в растворах кислот и оснований. Семинар.	4 час.
3.	Закон действующих масс и процессы гидролиза в химическом анализе. Семинар.	4 час.
4.	Буферные системы, их использование в химическом анализе. Лабораторная работа.	4 час.
5.	Закон действующих масс и гетерогенные процессы в химическом анализе. Семинар.	4 час.
6.	Изучение реакций катионов I и II аналитической группы. Лабораторная работа.	4 час.
7.	Изучение реакций катионов III аналитической группы. Лабораторная работа.	4 час.
8.	Окислительно-восстановительные процессы в химическом анализе. Семинар.	4 час.
9.	Закон действующих масс и процессы комплексообразования в химическом анализе. Семинар.	4 час.

10.	Изучение реакций катионов IV аналитической группы. Лабораторная работа.	4 час.
11.	Изучение реакций катионов V и VI аналитической группы. Лабораторная работа.	4 час.
12.	Анализ смеси катионов IV - VI аналитических групп. Лабораторная работа.	4 час.
13.	Анионы. Качественный анализ анионов. Лабораторная работа.	4 час.
14.	Анализ смеси анионов I, II и III аналитических групп. Лабораторная работа.	4 час.
15.	Анализ неизвестного индивидуального вещества. Лабораторная работа.	4 час.

### **Содержательный модуль 2. Количественный анализ**

16.	Основные гравиметрические приборы. Аналитические веса. Определение содержания железа в сульфате железа (III). Лабораторная работа.	2 час.
17.	Способы определения содержания вещества в титриметрическом анализе. Расчеты в титриметрическом анализе. Семинар.	2 час.
18.	Изготовление рабочих растворов метода нейтрализации. Лабораторная работа.	4 час.
19.	Определение содержания гидрокарбоната натрия в питьевой соде ацидиметрическим титрованием. Лабораторная работа.	2 час.
20.	Определение содержания уксусной кислоты. Лабораторная работа.	2 час.
21.	Методы окисления - восстановления (оксредметрии). Семинар.	4 час.
22.	Определение железа (железа) (II) в растворе соли Мора методом перманганатометрии. Лабораторная работа.	2 час.
23.	Перманганатометрическое определение перекиси водорода. Лабораторная работа.	2 час.
24.	Йодометрическое определение ионов меди. Лабораторная работа.	2 час.
25.	Комплексонометрическое определение содержания ионов магния. Лабораторная работа.	2 час.

## **ТЕХНИКА БЕЗОПАСНОСТИ В ХИМИЧЕСКОЙ ЛАБОРАТОРИИ И МЕРЫ ПО ОКАЗАНИЮ ПЕРВОЙ МЕДИЦИНСКОЙ ПОМОЩИ**

К практическим занятиям в химической лаборатории студенты допускаются только после детального инструктажа по технике безопасности и пожарной безопасности.

Каждый работник в лаборатории должен знать место размещения средств пожаротушения и уметь ими пользоваться, знать, где находится аптечка, и уметь оказать первую медицинскую помощь при различных травмах. В химической лаборатории при выполнении экспериментальной работы должны находиться не менее двух человек.

К выполнению экспериментальной части приступают только после тщательного ознакомления с химической посудой, техникой выполнения опытов, свойствами и назначением используемых реагентов и растворителей, а также правилами работы с электро- и газонагревательными приборами.

На рабочем месте должны находиться только необходимые реактивы, приборы и тетрадь для записи результатов работы.

Перед использованием стеклянной и фарфоровой посуды проверяют его чистоту и целостность. Запрещается работать с посудой, имеющей отколы, трещины, глубокие царапины.

Все операции с легковоспламеняющимися жидкостями, концентрированными кислотами и щелочами, опыты с образованием газообразных продуктов и работу с металлическим натрием следует проводить только в вытяжном шкафу, при необходимости пользуясь средствами индивидуальной защиты (маской, очками, противогазом, перчатками и т.д.). Запах вещества в пробирке или баллоне определяют, осторожно направляя пары к себе легким движением руки. Разведение кислот проводят доливанием кислоты к воде, а не наоборот! Сливать концентрированные кислоты и щелочи, органические растворители разрешается только в специальные стаканы для сливов. Нельзя допускать нагрева колб с легковоспламеняющимися жидкостями на открытом огне, следует избегать попадания воды на разогретые наружные поверхности стеклянных сосудов, аккуратно и бережно обращаться с лабораторной посудой и оборудованием.



Категорически запрещено нагревать вещества в герметически закупоренных сосудах (опасность взрыва!). Чтобы избежать выброса кипящей жидкости с реакционного сосуда, нагрев необходимо производить равномерно, предварительно поместив на дно сосуда 2-3 кипяtilьных камушки (кусочки пористого неорганического материала).

Нагрев пробирок с веществами следует проводить при периодическом встряхивании, отверстие пробирки должно быть направлено в сторону от себя и других работников.

Брать и переносить стаканы с веществами можно только охватив их сбоку, а не за горловину.

Нельзя оставлять без присмотра действующие лабораторные установки и включенные приборы.

В лаборатории категорически запрещается пить воду из химической посуды, принимать пищу, курить. По окончании работы необходимо тщательно вымыть и поставить сушиться посуду, расставить стаканы по местам, вытереть рабочую поверхность стола, закрыть газовые и водопроводные краны, выключить электроприборы и вытяжную вентиляцию.

В случае возникновения пожара в лаборатории нужно отключить газ, электроприборы, вытяжную вентиляцию и убрать все горючие вещества из зоны огня. Необходимо принять срочные меры для ликвидации огня, используя огнетушители, песок или асбестовое одеяло. Нельзя заливать пламя водой, потому что во многих случаях это приводит к расширению зоны пожара. Только растворимые в воде вещества (спирт, ацетон и др.) тушат водой. В случае возгорания одежды необходимо накинуть на пострадавшего халат, асбестовое одеяло, что находится на видном и доступном месте.

Оказания медицинской помощи пострадавшему - обязанность каждого! При оказании помощи сначала надо устранить причину травмы: отключить электросеть, погасить пламя, удалить из раны осколки или вещество, вызвавшее ожог, и т. д. Необходимо создать пострадавшему условия для удобного положения тела и оказать первую медицинскую помощь.

При порезах стеклом надо удалить пинцетом осколки и промыть рану 3% -ным раствором перекиси водорода. Кожу вокруг пореза смазать 5% -ным раствором йода и наложить стерильную повязку. При сильных кровотечениях пережать жгутом, прикрепив записку с точно указанным временем наложения и направить пострадавшего к врачу.

При термических ожогах I степени (покраснение) обожженные участки следует остудить проточной водой, а при более крупных и тяжелых ожогах до оказания квалифицированной медицинской помощи - наложить сухую асептическую повязку. Нельзя снимать с обожженного участка кожи остатки обгоревшей одежды.

При ожогах концентрированными кислотами пораженные участки кожи необходимо промывать водой в течение 10-15 мин, а затем обработать 2% -ным раствором натрия гидрокарбоната и снова промыть водой.

При ожогах концентрированными щелочами обожженный участок нужно промыть большим количеством воды затем - 1% -ным раствором уксусной кислоты.

При попадании кислот или щелочей в глаза их необходимо немедленно промыть водой в течение 10-15 мин, затем, в случае попадания кислоты - 2% -ным раствором натрия гидрокарбоната, а при попадании щелочи - изотоническим раствором натрия хлорида в течение 30-60 мин. После тщательного промывания глаз нужно обратиться к врачу.

При ожогах фенолом обожженный участок необходимо растереть глицерином до восстановления природного цвета кожи.

При отравлениях газообразными веществами вынести пострадавшего на свежий воздух, обеспечить ему абсолютный покой и вызвать врача.

При поражениях электричеством следует отключить силовую электросеть и, пользуясь деревянными или пластмассовыми предметами, освободить потерпевшего от контакта с электропроводкой. Необходимо обеспечить потерпевшему полный покой и привести его в чувство. В случае остановки дыхания или сердцебиения необходимо провести искусственное дыхание, непрямой массаж сердца и не прекращать эти операции до полного восстановления функций или до прибытия медицинских работников.

**Содержательный модуль I**

**ЗАНЯТИЕ № 1**

**ПРАВИЛА РАБОТЫ В ХИМИЧЕСКОЙ ЛАБОРАТОРИИ.**  
**ХИМИЧЕСКАЯ ПОСУДА**

Химический анализ можно проводить только в лаборатории с определенным оборудованием. Химическая лаборатория должна быть просторной, оборудованной специальной мебелью и вытяжным шкафом, контрольно-измерительными приборами. Химический анализ можно выполнять только после хорошей осведомленности с техникой безопасности в химической лаборатории.

1. Перед началом лабораторной работы нужно внимательно перечитать раздел инструкции по технике безопасности.

2. Опыт нужно выполнять с такими количествами веществ, в такой посуде, на тех приборах и в тех условиях, как это указано в соответствующих методических инструкциях.

3. Запрещается выполнять опыты в грязной посуде.

4. Все операции с ядовитыми газами и парами нужно проводить в вытяжном шкафу.

5. Нельзя пробовать на вкус любые вещества, а также пить из химической посуды. Со всеми веществами в лаборатории нужно обращаться как с ядовитыми.

6. Запрещается проводить на рабочих столах работы, связанные с выделением летучих веществ.

7. Опыт следует выполнять стоя.

8. При возникновении любой неясности, работу следует прекратить и обратиться за разъяснением к преподавателю.

9. Запрещается включать и выключать без разрешения преподавателя рубильники и другие электрические выключатели.

10. Запрещено работать в лаборатории одному. Обязательное присутствие второго лица нужно для предоставления работающему помощи при несчастном случае, пожаре и т.п..

11. Концентрированные хлоридную (соляную) и нитратную (азотную) кислоты, а также концентрированный раствор аммиака нужно разливать в вытяжном шкафу.

12. При разведении концентрированной серной кислоты нужно вливать кислоту в воду, а не наоборот, чтобы избежать разбрызгивания.

13. При работе с бромом выполнять опыты в вытяжном шкафу, не вдыхать пары брома, беречь глаза от паров брома.

14. Запрещено находиться в лаборатории в пальто. Работать необходимо в халате, иметь с собой полотенце и мыло.

15. После окончания работы убрать свое рабочее место.

## **ХИМИЧЕСКИЕ РЕАКТИВЫ. ИХ ИСПОЛЬЗОВАНИЕ**

Работа в химической лаборатории связана с использованием различных химических веществ - реактивов.

К реактивам, которые широко используются в лаборатории, относятся: кислоты, щелочи, соли неорганических и органических кислот, индикаторы. Чистота реактивов имеет первостепенное значение для правильности результатов анализа. Все реактивы, применяемые в анализе, сначала очищают от примесей посторонних веществ перекристаллизацией, перегонкой и с помощью других химических и физических операций. Химические реактивы, которыми пользуются в лаборатории, содержат определенное количество посторонних веществ. Сортность реактива отмечают на этикетке склянки. По степени чистоты реактивы делятся на химически чистые (х.ч.), чистые для анализа (ч.д.а.), чистые (ч.). Для каждого класса чистоты допускается определенное содержание примесей, которое указывается на этикетке реактива. Технические реактивы нельзя применять для химического анализа.

Реактивы нужно хранить в склянках, закрытых пробками. Бутыли с кислотами хранят и транспортируют в плетеных корзинах. Твердые реактивы из банок лучше брать специальным шпателем. Реактивы, которые под действием воздуха и влаги портятся должны быть герметично закрыты. Стаканы с концентрированными кислотами нельзя закрывать резиновой пробкой, потому, что пара кислот их разрушает, а кислоты при этом загрязняются. Реактивы, которые изменяются под действием света, хранятся в банках из темного стекла.

На каждой склянке обязательно должна быть этикетка с надписью химического названия реактива, его формулы и концентрации. Наливая раствор из склянки, ее держат так, чтобы этикетка на ней была сверху. Нельзя склянки оставлять открытыми. Нельзя пробкой из одной склянки закрывать другую. Это загрязняет реактивы и может быть причиной ошибок при анализе.

## **ХИМИЧЕСКАЯ ПОСУДА. ЕЕ ИСПОЛЬЗОВАНИЕ**

Для выполнения опытов пользуются химической посудой и приборами. Для проведения химических реакций используют обычно

тонкостенную химически устойчивую (реже фарфоровую) посуду. В отдельных случаях пользуются также посудой из кварцевого стекла, графита, пластмасс и некоторых металлов (платины, золота, тантала). Наиболее употребляемой химической посудой из тонкостенного стекла являются стеклянные пробирки, химические стаканы с носиком и без носика, плоскодонные колбы, конические колбы, круглодонные колбы, реторты с тубусами и без тубусов.

**Пробирки.** Лабораторные пробирки имеют объем 15 - 20 мл. Реактивы в пробирку наливают небольшими порциями по 0,5 - 2 мл. Слитые в пробирку растворы перемешивают легким встряхиванием нижней части пробирки. Для нагрева жидкости пробирку держат пробиркодержателем в наклонном положении и нагревают в пламени горелки только ту ее часть, которая заполнена жидкостью. Для равномерного нагрева следует пробирку с жидкостью встряхивать. Возможность выбрасывания жидкости из пробирки не исключена и при правильном нагревании, поэтому необходимо держать ее в таком положении, когда выброшенная через отверстие пробирки жидкость не попадает на работающего или его соседа. Выпаривание в пробирках не проводят. В сухих пробирках проводят также реакции с сухими веществами.

**Колбы и стаканы.** В колбах и стаканах опыты проводят с сравнительно большими количествами реагирующих веществ.

Химические стаканы - это стеклянная или фарфоровая посуда различной вместимости 50, 100, 150, 300, 500, 750, 1000 мл. Химические стаканы используют главным образом для растворения аналитических проб, сбора фильтрата, осаждения веществ из растворов и выпаривания.

Колбы - это наиболее распространенная химическая посуда, которая широко используется при химическом анализе, особенно колбы вместимостью на 50, 100, 250 мл и реже 500 и 1000 мл. Колбы бывают плоскодонные, круглодонные, конические.

Конические колбы более устойчивы и лучше выдерживают нагрев. Они используются при фильтрации, для сбора и упаривания фильтрата, для титрования растворов в объемном анализе.

В плоскодонных колбах держат и нагревают растворы. При нагревании стаканы и плоскодонные колбы ставят на асбестовые сетки, положенные на треножник или на закрепленное в штативе кольцо, а пламя горелки подводят под сетку так, чтобы стенки посуды выше жидкости не перегревались.

Круглодонные колбы можно нагревать как на голом пламени,

так и через асбестовые сетки.

**Фарфоровые чашки и тигли.** Фарфоровые чашки и тигли используют для выпаривания растворов и просушки твердых порошкообразных веществ. Широкая открытая поверхность чашки обеспечивает легкое и быстрое испарение жидкости. Для испарения чашку ставят на водяную или песчаную баню. В фарфоровых чашках также просушивают и прокаливают до температуры 300 - 350<sup>0</sup>С порошкообразные вещества. Но лучше нагрев проводить в закрытых нагревательных приборах, обеспечивающих равномерный нагрев всей чашки. Такими приборами являются сушильные шкафы, электрические печи различных типов и т.п..

Фарфоровые тигли используют для прокаливания веществ в 1000 – 1100<sup>0</sup>С. Тигель с веществом ставят на фарфоровый или кварцевый треугольник, который кладут на закрепленное в штативе кольцо треугольника. Пламя горелки не должно давать копоти. Для охлаждения тигель ставят в эксикатор на 15-20 мин. Раскаленный тигель нельзя ставить на стол и охлаждать водой.

В лаборатории аналитической химии широко используют посуду из толстостенного стекла: воронки, делительные и капельные воронки.

Воронки обычные используют для переливания жидкости в другой сосуд, а также для фильтрации. Делительные или капельные воронки используют для отделения жидкостей которые отстоялись и разделились на два слоя, сначала сливают жидкость нижнего слоя в один сосуд, а затем жидкость верхнего слоя - в другую. Поворачивая кран, регулируют скорость вытекания жидкости из воронки.

**Ступки и бюксы.** Ступки фарфоровые, стеклянные, агатовые и другие используют для измельчения и растирания твердых веществ. Для лучшего и быстрого измельчения вещество насыпают небольшими порциями.

Бюксы – это стаканчики с пришлифованной крышками. Их используют для взвешивания летучих веществ или веществ, которые хорошо впитывают влагу и углекислый газ.

### **МЕРНАЯ ПОСУДА**

В аналитических опытах для измерения объемов жидкостей используют мерную посуду: мерные цилиндры, мензурки, пипетки, колбы, бюретки.

Мерные цилиндры и мензурки - толстостенные стеклянные сосуды цилиндрической формы, калиброванные деления которых

показывают объем в миллилитрах. Их используют для измерения объемов жидкостей с точностью, не превышающей 0,2-0,3 цены деления. Объем жидкости, налитой в мерный цилиндр или мензурку, отсчитывают, держа глаз на уровне наиболее низкой точки мениска, при этом цилиндр или мензурку ставят на горизонтальную поверхность. Мерные цилиндры и мензурки нельзя нагревать. От нагревания они растрескиваются.

Пипетки - расширенный стеклянный резервуар, который с двух противоположных сторон переходит в узкие трубки. Нижняя трубка заканчивается капилляром. Верхняя трубка цилиндрическая и имеет кольцевую черту, к которой необходимо заполнять пипетку жидкостью до взятия полного объема, который указан на штампе, нанесенному на верхней трубке или расширении пипетки.

Для всасывания жидкости в пипетку лучше пользоваться специальными резиновыми грушами. Перед тем, как набрать в пипетку порцию реактива, нужно прополоскать ее этим раствором для удаления воды, которой смоченные стенки пипетки. Для этого в пипетку втягивают немного раствора, объем которого нужно отмерить, наклоняют ее горизонтально и, покручивая, смывают раствором воду из стенок. Эту порцию раствора выливают из пипетки в сливной посуду или в раковину.

Для измерения небольших переменных объемов жидкости иногда пользуются градуированными пипетками, один конец которых заканчивается короткой оттянутой узкой трубкой, через которую всасывается жидкость, а второй - оттянутым капилляром, через который втягивается или выливается нужный объем жидкости,

Мерные колбы используют для измерения значительных постоянных объемов и для изготовления в них растворов заданной концентрации. Наиболее употребляемые мерные колбы вместимостью 25, 50, 100, 200, 250, 500 и 1000 мл. Мерные колбы могут быть с пришлифованных стеклянными пробками.

Для наполнения колбы сначала жидкость наливают через воронку ниже риски на шейке, а затем пипеткой доводят уровень жидкости до метки, держа колбу на уровне глаз. Чтобы горлышко колбы было в вертикальном положении, колбу ставят на горизонтальную поверхность стола. Нагрев мерных колб с целью растворения веществ не допускается, потому колбы при этом изменяют свой объем и становятся непригодными для дальнейшего использования.

Бюретки представляют собой узкие длинные цилиндрические

стеклянные трубки, которые с одного конца (снизу) заканчиваются коротким сужением, на которое натянута трубка с зажимом. В другой конец этой трубки вставлена короткая стеклянная трубка с вытянутым капилляром. Соответствующим сжатием пальцами зажима или резиновой трубки в месте стеклянного шарика жидкость выпускают из бюретки. Скорость вытекания жидкости из бюретки зависит от диаметра ее капилляра.

Бюретки градуированны длинными черточками (миллилитры), которые нумеруются числами, показывающими объем в миллилитрах от уровня верхней (нулевой) к нижней длинной риску над уровнем жидкости. Десятые доли неенеумерованные и их отсчитывают от последней длинной риски над жидкостью, до уровня жидкости в бюретке, который устанавливают по положению вогнутости мениска жидкости. Для этого на мениск нужно смотреть так, чтобы глаз был на уровне касательной к мениску вогнутости. Точность таких измерений оценивается в пределах отклонений 0.01 - 0,02мл. Поэтому в записях объемов, определенных с помощью бюретки, отмечают сотые доли миллилитра.

Во время работы бюретку закрепляют с помощью лапки штатива. Закрепленная в штативе бюретка должна быть в вертикальном положении.

Перед наполнением раствором реактива бюретку снимают с штатива, наливают 5-10 мл раствора реактива, наклоняют ее и прополаскивают им стенки. Затем выпускают раствор через капилляр в сливную посуду или раковину и снова закрепляют бюретку в штативе. После этого вставляют в верхнее отверстие бюретки воронку и наливают раствор реактива на 3 -5 см выше нулевой риски. Сняв воронку, поднимают кончик капилляра вверх и сжатием зажима заполняют раствором резиновую трубку и капилляр. Далее скапованием раствора через капилляр устанавливают уровень его так, чтобы нулевая риска бюретки стала касательной к вогнутости мениска раствора. Выливают жидкость из бюретки медленно, чтобы она успела стечь по ее стенкам.

## **ПОДГОТОВКА И ОЧИСТКА ПОСУДЫ**

Для химического анализа можно пользоваться только чистой посудой, поскольку от этого зависит не только чистота реагирующих веществ, но и точность анализа. На загрязненных стенках посуды после выливания из нее раствора остается значительное количество капель раствора. Если стенки посуды загрязненные, мениск жидкости



невнятный и менует свою форму, а это не дает возможности точно установить уровень жидкости и правильно произвести отсчет объемов.

Перед использованием посуду сначала промывают обычной водой, затем ополаскивают несколько раз малыми порциями дистиллированной воды. Если при этом стенки посуды не становятся чистыми, то их очищают механическим и химическим способами.

Во время мытья посуды химическим способом нужно быть очень осторожным. Химический посуду не вытирают изнутри, а только извне.

## **НАГРЕВАТЕЛЬНЫЕ ПРИБОРЫ**

**Спиртовые горелки.** Наиболее простыми и удобными для нагрева небольшим пламенем являются спиртовые горелки (спиртовки), в которых используют как топливо спирт. Спиртовка состоит из металлического или стеклянного баллончика с невысокой шейкой сверху, в отверстие которой вставлен металлический черенок. Металлический черенок состоит из трубки, закрепленной в середине диска, диаметр которого немного меньше внешнего шлифованного верхнего края шейки баллончика. В трубку металлического черенка закрепляют гнет (из асбеста, нитей) и вставляют через шейку в баллончик. Между диском и поверхностью шейки не должно быть зазора. Подтягиванием или опусканием фитиля регулируют размер пламени спиртовки. Шейку баллончика спиртовки закрывают шлифованным колпачком. Для того, чтобы зажечь спиртовку, колпачок снимают и подносят зажженную спичку к фитилю. Для тушения спиртовки надевают колпачок. Нельзя задувать пламя спиртовки, так как при этом может вспыхнуть спирт в спиртовке. При горении спиртовку нельзя поднимать или как-то иначе смещать черенок фитиля.

## **ФИЛЬТРОВАНИЕ**

Для отделения от раствора нерастворимых примесей его фильтруют через мелкопористый материал, который задерживает нерастворимые частицы. Чаще фильтруют через фильтры, которые производят из фильтровальной бумаги. Для этого вырезают квадратик из бумаги, складывают его вдвое, а затем еще раз вдвое. Сложенный вчетверо квадрат обрезают по дуге окружности так, чтобы образовался сектор. Затем отклоняют один слой бумаги в секторе и получают конус, который вставляют в воронку так, чтобы

он всей поверхностью плотно прилегал к стенкам воронки. Размер фильтра нужно выбирать такой, чтобы вставленный в воронку фильтр своим верхним краем был ниже верхнего края воронки не менее чем на 0,5 см.

Для фильтрации осадков в гравиметрическом анализе используют беззольные фильтры. Беззольные фильтры бывают разного диаметра (от 5 до 15 см). На каждой пачке указано массу зола одного фильтра, не превышающую 0,1 мг. По размеру пор беззольные фильтры разделяют на три вида: плотные фильтры (обозначены синей полосой), фильтры промежуточной плотности (белой полосой), наименее плотные (красной). Фильтры с синей полосой используют для фильтрования мелкокристаллических осадков ( $BaSO_4$ ). Для фильтрации аморфных осадков пользуются фильтрами с красной полосой.

Раствор с осадком наливают на фильтр по стеклянной палочке, которую держат наклонно. Конец стеклянной палочки опускают до дна фильтра, но он не должен касаться стенок воронки. При сливе жидкости на фильтр верхним краем пробирки или носиком стакана или чашки нельзя дотрагиваться до стеклянной палочки. Наклонением посуды отливают столько раствора, чтобы он заполнил фильтр не выше, чем 1 см от верхнего края. Раствор, который отфильтровывается и стекает из воронки, называется фильтратом. Чтобы не было потерь фильтрата из-за разлива, воронку закрепляют в таком положении, чтобы ее носик касался стенки сосуда, в который собирают фильтрат.

После фильтрования на фильтре остается осадок, смоченный раствором, в котором может содержаться значительное количество растворенных веществ. Чтобы избавиться от них осадок промывают дистиллированной водой. Для промывания осадка пользуются промывалкой, которая представляет собой колбу, герметически закрытую пробкой, в которую вставлены две специально согнутые стеклянные трубки. Если вдуть ртом воздух через короткую стеклянную трубку, то через опущенную до дна колбы длинную трубку выливается вода. Струйка воды нельзя направлять на осадок, содержащийся на фильтре, так как это приведет к разбрызгиванию осадка. Воду сливают или по стеклянной палочке, или лучше направляют ее струей на верхний не занятый осадком край фильтра, смывая фильтр по кругу.

При фильтрации осадок часто забивает поры фильтра и это может значительно замедлить фильтрование. Чтобы предотвратить

это, взболтанному в воде осадку дают сначала отстояться, а затем раствор над осадком осторожно сливают на фильтр.

Если осадок после фильтрования не используют, то фильтрацию можно проводить с помощью складчатого фильтра. Она происходит гораздо быстрее, чем через гладкий фильтр. Складчатый фильтр изготавливают из гладкого фильтра: разрывают гладкий фильтр и перегибают его сектор последовательно то в одну то в другую сторону в виде гармошки, расправив которую получают складчатый фильтр.

Для фильтрации осадка, который переводят в весовую форму высушиванием, пользуются стеклянными фильтрами или воронками с пористым дном. Пористые пластинки изготавливают обжигая стеклянный порошок. Фильтрацию через такие фильтры и воронки проводят под вакуумом. Отфильтрованный и промытый осадок в таком фильтре высушивают при температуре до  $180^{\circ}\text{C}$ .

## **СУШКА ТВЕРДЫХ ВЕЩЕСТВ И ГАЗОВ**

Важной операцией химического анализа после фильтрования является сушка осадка. Кроме того часто в лаборатории возникает необходимость высушить кристаллические и аморфные вещества, смоченные жидкостью, или очистить газы от различных примесей. Вот почему для овладения техникой выполнения химического анализа необходимо знать приемы сушки твердых веществ и газов.

Твердые вещества сушат различными способами. Негигроскопичные кристаллические вещества, смоченные жидкостью, можно сушить с помощью фильтровальной бумаги: вещество насыпают на один лист бумаги, накрывают вторым и частым прижатием ладони впитывают влагу бумагой. Отжатые кристаллы насыпают тонким слоем на сухой лист фильтровальной бумаги, который кладут на чистое стекло, прикрывают таким же листом и оставляют сохнуть. Иногда после сушки на воздухе вещество еще выдерживают несколько часов в сушильном шкафу при температуре  $25 - 40^{\circ}\text{C}$ .

Вещества, которые не меняют своего состава при нагревании, сушат в сушильном шкафу при температуре  $100-110^{\circ}\text{C}$  или при легком нагревании в пламени горелки и помешивании стеклянной палочкой в фарфоровой чашке. Для сушки лучше брать небольшую порцию вещества, разместив ее тонким слоем в фарфоровой чашке или на часовом стекле.

Высушенное вещество хранят в герметически закрытой банке

или в бюксе, которые помещают в сосуд из толстостенного стекла - эксикатор. В нижнюю часть эксикатора кладут вещество, которое хорошо впитывает влагу (безводный хлорид кальция или концентрированную серную кислоту). На верхний выступ нижней части эксикатора кладут фарфоровый круг с отверстиями, на который ставят сосуд с сухим веществом. Открывают эксикатор не поднятием крышки вверх, а смещением ее в сторону. Иногда эксикатор имеет выводную трубку с краником. Откачкой воздуха через выводную трубку в эксикаторе получают вакуум, что позволяет ускорять процесс сушки вещества. Во всех случаях для установления содержания влаги пользуются взвешиванием.

Стеклоянная и фарфоровая посуда (пробирки, стаканы, колбы и прочее) сушат в сушильном шкафу. Сушильные шкафы нагревают газовыми горелками или электрическим током.

Для сушки газов, а также убирания нежелательных примесей ( $\text{NH}_3$ ;  $\text{CO}_2$ ) из них, газы пропускают через соответствующие абсорбенты ( $\text{CaCl}_2$ ,  $\text{NaOH}$ ), помещенные в промывные стаканы, сушильные колонки или хлоркальциевые трубки различных конструкций.

## ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

**Опыт 1.** Отбор точного объема жидкости простой пипеткой (пипеткой Мора)

Для отбора пипеткой точного объема воды из стаканчика ее погружают вытянутым концом в воду. Через верхний конец ртом или резиновой грушей осторожно засасывают воду так, чтобы ее уровень был выше кольцевой риски пипетки. Затем верхний конец пипетки закрывают указательным пальцем и вынимают пипетку из воды. Поднимают ее так, чтобы кольцевая риска была на уровне глаза и приоткрыв отверстие пипетки дают воде по капле стекать в сосуд, пока ее уровень не совпадет с чертой.

Нижний конец заполненной пипетки вносят в пустой стакан, куда переносят измерительную жидкость. Слегка, открыв верхнее отверстие пипетки, воду выливают в посуду. При этом пипетку держат вертикально. Когда вся жидкость стечет, кончиком пипетки прикасаются к внутренней стенке посуды. Ни в коем случае нельзя выдувать последние капли жидкости из пипетки. Перед тем, как набрать в пипетку порцию раствора реактива нужно прополоскать ее тем раствором, которым будут наполнять пипетку.

### **Опыт 2.** Измерение объема жидкости бюреткой

Бюретку закрепляют в вертикальном положении в штативе с помощью металлической лапки. Через воронку бюретку заполняют раствором выше нулевой отметки. Также заполняют резиновую трубку, следя, чтобы в ней не осталось воздуха. После этого обязательно убирают воронку и выпускают раствор до тех пор, пока нижний мениск его установится на нулевой отметке. Затем выпускают из бюретки небольшой объем воды и определяют его по изменению положения мениска. Отсчет объема делают с точностью до 0,01мл. Для этого на мениск нужно смотреть так, чтобы глаз был на уровне жидкости, иначе отсчет будет неточен. Для лучшего отсчета позади бюретки ставят белую бумагу (экран), благодаря которому голубовато-зеленый мениск хорошо видно.

При титровании нужно выполнять следующие правила:

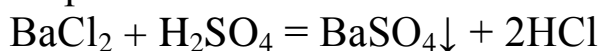
1) каждое титрование начинают с нулевой отметки шкалы, так как при этом лучше всего компенсируются погрешности калибровки бюретки;

2) выливают раствор из бюретки не скоро (3-4 капли в сек.), иначе он будет вовремя стекать со стенок и отсчет будет неверным;

3) объем раствора, используемого на титрование, не должен превышать емкости одной бюретки. Повторное ее наполнения раствором и отсчет объема сильно снижает точность отсчета. После работы бюретку промывают водой.

### **Опыт 3.** Осаждение

Осаждения - одна из важных операций гравиметрического анализа. Цель - перевести часть вещества взятого для анализа в малорастворимое соединение. Так, барий определяют в форме сульфата бария, который осаждают из водного раствора хлорида бария добавлением серной кислоты:



Пипеткой отмеряют 1 мл раствора хлорида бария и переносят его в пробирку. Второй чистой сухой пипеткой отмеряют 1,5 - 2 мл раствора серной кислоты. Осаждения ведут, приливая раствор серной кислоты в пробирку с хлоридом бария при постоянном перемешивании стеклянной палочкой. Полноту осаждения проверяют после отстаивания осадка и образования над ним прозрачного раствора. К нему осторожно добавляют несколько капель раствора осадителя (серной кислоты) - отсутствие помутнения указывает на полноту осаждения.

#### **Опыт 4.** Фильтрация осадка сульфата бария

Цель - отделение осадка от раствора, из которого он выпал (маточный раствор). Перед началом фильтрования выбирают фильтр необходимой плотности и размера. Для фильтрации подбирают стеклянную воронку с углом 60 и такого размера, чтобы фильтр не доходил до верхнего края воронки на 5-10 мм.

Круглый фильтр сгибают дважды пополам. Фильтр раскрывают, вкладывают в воронку, расправляют и смачивают дистиллированной водой, чтобы фильтр плотно прилегал к воронке. Между стеклом и бумагой не должно быть воздуха.

Воронку с фильтром закрепляют в штативе и подставляют под стакан для сбора фильтрата. Фильтрования осадка  $BaSO_4$  проводят декантацией. Отстоявшуюся жидкость с осадка осторожно сливают, стараясь не сболтать осадок, чтобы поры фильтра как можно дольше не забивались твердыми частицами и фильтрования проходило быстрее.

Жидкость наливают на фильтр только по стеклянной палочке, которую держат наклонно. Конец палочки опускают до дна фильтра, но он не должен касаться его стенок. Нельзя наполнять фильтр жидкостью до самого края - уровень ее должен быть ниже края бумаги на 2-3 мм.

Фильтрация декантацией проводят до тех пор, пока можно сливать жидкость с осадка. После полной декантации начинают промывать осадок, оставшийся в стакане.

#### **Опыт 5.** Промывание осадка сульфата бария

В пробирку с осадком доливают 4-5 мл воды, перемешивают осадок, дают ему отстояться и снова декантируют. Декантацию проводят 2-3 раза и, наконец, сливают на фильтр воду вместе с осадком. Пробирку прополаскивают 2-3 раза малыми порциями воды и сливают на фильтр. Затем промывают стеклянную палочку, по которой сливали осадок, при этом не допускают потерь частей осадка - он должен быть перенесен на фильтр количественно.

Фильтрацию продолжают до тех пор, пока из носика воронки не перестанут стекать капли воды. После этого приступают к заключительному промывки осадка. Струей из промывалки ополаскивают верхний край фильтра, смывая осадок в нижнюю его часть. В конце делают пробу на полноту промывания, т.е. на полноту отсутствия в жидкости отмываемого вещества - до нескольких

капель воды, стекающих из воронки, добавляют каплю раствора хлорида бария. Отсутствие помутнения указывает на полную промывку осадка.

### **Вопросы для контроля и самопроверки**

1. Объект, предмет, задачи и методы аналитической химии.
2. Методологические особенности аналитической химии.
3. Становление аналитической химии в Украине.
4. Достижения аналитической химии.
5. Понятие о стандартах.
6. Классификация методов аналитической химии.
7. Основные тенденции развития аналитической химии.
8. Значение аналитической химии.
9. Дать определение атома и атомных частиц (Ион, катион). Привести примеры катионов.
10. Указать, что лежит в основе разделения катионов на аналитические группы.
11. Назвать катионы и групповые реактивы каждой аналитической группы катионов кислотно-щелочной классификации катионов.
12. Охарактеризовать катионы каждой аналитической группы.
13. Охарактеризовать условия действия групповых реактивов на катионы.
14. Назвать катионы восстановители.
15. Назвать катионы - окислители.
16. Назвать катионы, устойчивые в кислой, щелочной и нейтральной средах.
17. Написать формулы и назвать соли, в составе которых есть:
  - а) катионы первой аналитической группы;
  - б) катионы второй аналитической группы;
  - в) катионы третьей аналитической группы.
18. Назвать марки реактивов.
19. Привести схему анализа физических и химико-аналитических свойств вещества.

## **ЗАНЯТИЕ № 2**

### **Закон действующих масс как теоретическая основа аналитической химии. Теория электролитической диссоциации. Равновесие в растворах кислот и оснований**

#### **Вопросы для контроля и самопроверки**

1. Основные положения теории электролитической диссоциации.
2. Закон действующих масс и его математическая запись.
3. Степень диссоциации, ее значение.
4. Константа диссоциации (кислоты, щелочи), ее значение.
5. Основные положения теории сильных электролитов.
6. Активность иона.
7. Ионная сила раствора.
8. Значение теории электролитической диссоциации и теории сильных электролитов для аналитической химии.
9. рН и рОН раствора и методы их определения.
10. Ионное произведение воды и его значение.
11. рН и рОН раствора сильной кислоты и сильного основания.
12. рН и рОН раствора слабой кислоты и слабого основания.

## **ЗАНЯТИЕ № 3**

### **Закон действующих масс как теоретическая основа аналитической химии. Процессы гидролиза в аналитической химии**

#### **Вопросы для контроля и самопроверки**

1. Гидролиз с позиции теории электролитической диссоциации.
2. Типы гидролиза солей.
3. Степень гидролиза.
4. Константа гидролиза.
5. Факторы, влияющие на гидролиз.
6. Пути усиления гидролиза.
7. Пути ослабления гидролиза.
8. Использование гидролиза в качественном анализе.
9. Амфотерные гидроксиды.
10. Значение явления амфотерности в качественном анализе.
11. Концентрация ионов водорода и гидроксид ионов растворов солей, которые гидролизуют.



## ЗАНЯТИЕ № 4

### Буферные растворы

Важной количественной характеристикой растворов, является активность ионов водорода ( $a_{H^+}$ ) (водорода), а для разбавленных растворов - их равновесная концентрация.

Известно, что вода диссоциирует на ионы водорода и гидроксильные ионы в очень незначительной степени:



При температуре 22°C в чистой дистиллированной воде концентрация ионов водорода равна концентрации гидроксильных ионов:

$$[H^+] = [OH^-] = 10^{-7} \text{ моль/л}$$

Вода является слабым электролитом и к уравнению (1) можно применить закон действия масс:

$$K_{H_2O} = \frac{[H^+][OH^-]}{[H_2O]}$$

Изменим выражение константы химического равновесия:

$$[H_2O] \cdot K_{H_2O} = [H^+] \cdot [OH^-]$$

(2)

При данной температуре  $H_2O$  и  $K_{H_2O}$  - постоянные величины. Поэтому левую часть уравнения (2) как произведение двух постоянных можно заменить константой  $J_{H_2O}$ . Тогда выражение (2) примет вид:

$$J_{H_2O} = [H^+] \cdot [OH^-] \quad (3)$$

$$\text{При температуре } 22^\circ\text{C: } J_{H_2O} = [H^+] \cdot [OH^-] = 10^{-14}$$

Полученное выражение (3) следует понимать так: как бы ни менялась концентрации  $H^+$  и  $OH^-$  ионов в воде или разбавленном водном растворе, их произведение остается величиной постоянной, равной  $10^{-14}$  при 22°C и называется ионным произведением воды. Изменение температуры приводит к изменению  $J_{H_2O}$ .

Кислотность и основность раствора можно количественно охарактеризовать концентрацией  $H^+$  - ионов:

если  $[H^+] = [OH^-] = 10^{-7}$  моль/л – среда нейтральная,

$[H^+] > [OH^-]$  - среда кислая,

$[H^+] < [OH^-]$  - среда щелочная.

На практике чаще всего среда раствора характеризуют не концентрацией  $H^+$  и  $OH^-$  ионов, а водородным (pH) или гидроксильным (pOH) показателем. Он представляет собой отрицательный десятичный логарифм соответствии концентрации

ионов водорода, или гидроксид - ионов:

$$pH = - \lg [H^+]$$

$$pOH = - \lg [OH^-]$$

$$pH + pOH = 14$$

если  $pH = 7$  среда нейтральная;

$pH < 7$  среда кислая;

$pH > 7$  среда щелочная.

Например: концентрация ионов водорода  $[H^+] = 1,36 \cdot 10^{-8}$  моль/л. Найти  $pH$  раствора.

$$pH = - \lg 1,36 \cdot 10^{-8} = -(\lg 1,36 + \lg 10^{-8}) = -(0,13 - 8) = 7,87.$$

Водородные ионы влияют на физиологические и биохимические процессы, на ход химических реакций.

В природе, практике существуют буферные растворы, которые препятствуют изменению величины  $pH$ .

**Буферные растворы** - это такие растворы,  $pH$  которых не изменяется при разведении этих растворов водой или при добавлении к ним небольшого количества сильной кислоты или щелочи.

Это свойство буферных растворов обуславливается тем, что компоненты буферного раствора связывают  $H^+$  - ионы сильной кислоты или  $OH^-$  ионы щелочи в малодиссоциированные соединения.

**Буферные растворы состоят из смеси растворов:**

а) слабой кислоты и соли, образованной этой кислотой и сильным основанием, например, уксусной кислоты и уксуснокислого натрия:

$CH_3COOH + CH_3COONa$  - ацетатный буферный раствор;

б) слабого основания и соли, образованной этим основанием и сильной кислотой, например, гидроксида аммония и хлорида аммония:

$NH_4OH + NH_4Cl$  - аммонийный буферный раствор;

в) солей  $Na_2HPO_4 + NaH_2PO_4$  - фосфатный буферный раствор.

В химии наиболее часто используют буферные растворы с  $pH$  3,7 - 9,3.

Название буферного раствора	Состав буферного раствора	$pH$
Формиатный	0,1 н раствор муравьиной кислоты + 0,1 н раствор формиата натрия (1:1)	3,7
Ацетатный	0,1 н раствор уксусной кислоты + 0,1 н	4,7

	раствор ацетата натрия (1:1)	
Фосфатный	0,1 н раствор гидрофосфата натрия + 0,1 н раствор дигидрофосфата натрия (1:1)	6,8
Аммонийный	0,1 н раствор гидроксида аммония + 0,1 н раствор хлорида аммония (1:1)	9,3

Концентрацией ионов  $H^+$  в буферной смеси, состоящей из слабой кислоты и ее соли, находят по формуле:

$$[H^+] = K_{\text{кисл}} \cdot c_{\text{кисл}} / c_{\text{соли}} \quad (4)$$

где  $K_{\text{кисл}}$  - константа диссоциации кислоты, которая образует буферный раствор;  $c_{\text{кисл}}$  и  $c_{\text{соли}}$  - концентрация кислоты и соли, образующей буферный раствор.

После логарифмирования выражение (4) будет иметь вид:

$$-\lg [H^+] = -\lg K_{\text{кисл}} - \lg (c_{\text{кисл}} / c_{\text{соли}}) \quad (5)$$

В этом уравнении  $-\lg [H^+] = \text{pH}$  (водородный показатель),

$$-\lg K_{\text{кисл}} = \text{p}K_{\text{кисл}} \text{ (силовой показатель кислоты).}$$

После подстановки  $\text{pH}$  и  $\text{p}K$  в уравнение (5) получаем конечное выражение:

$$\text{pH} = \text{p}K_{\text{кисл}} - \lg (c_{\text{кисл}} / c_{\text{соли}}) \quad (6)$$

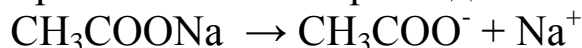
Таким образом,  $\text{pH}$  буферного раствора, состоящего из слабой кислоты и ее соли, равна разности между силовым показателем кислоты (табличное значение) и логарифм отношения концентраций кислоты и соли, составляющих буферную смесь.

$\text{pH}$  буферной смеси, состоящей из слабого основания и его соли, рассчитывают по формуле:

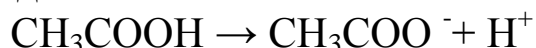
$$\text{pH} = 14 - \text{p}K_{\text{осн}} + \lg (c_{\text{осн}} / c_{\text{соли}}) \quad (7)$$

**Механизм буферного действия.** Рассмотрим его на примере ацетатного буферного раствора 0,1М  $\text{CH}_3\text{COOH}$  + 0,1М  $\text{CH}_3\text{COONa}$ .

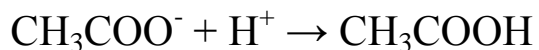
Ацетат натрия - сильный электролит, в разбавленном водном растворе он полностью распадается на ионы:



Степень диссоциации уксусной кислоты незначительна. В растворе уксусная кислота лишь в незначительной степени распадается на ионы:



При добавлении небольших объемов сильной кислоты ацетат - ионы соли связывают ионы  $H^+$  кислоты в малодиссоциированные молекулы уксусной кислоты:



pH буферного раствора при этом практически не меняется.

Добавление щелочи также не приводит к существенному изменению концентрации ионов водорода в результате протекания реакции:

$\text{CH}_3\text{COOH} + \text{OH}^- \rightarrow \text{CH}_3\text{COO}^- + \text{H}_2\text{O}$  Казалось бы, что pH буферной смеси должен изменяться в процессе разбавления буферной смеси водой. Но в разбавленном растворе возрастает степень диссоциации молекул уксусной кислоты. За счет разбавления водой концентрация  $\text{H}^+$  - ионов в единице объеме с одной стороны уменьшается, а с другой - увеличивается за счет усиления диссоциации молекулы уксусной кислоты. Поэтому pH остается практически без изменений при разбавлении буферного раствора водой.

Буферные растворы характеризуются буферной емкостью, т.е. способностью противодействовать изменению величине pH при добавлении к ним кислот или щелочей.

**Буферная емкость** - количество молей кислоты или щелочи, которое необходимо добавить в 1л буферного раствора, чтобы изменить pH его на единицу.

Чем выше концентрация растворов, составляющих буферную смесь, тем выше буферная емкость. Максимальная буферная емкость наблюдается в тех растворах, которые имеют равные концентрации слабой кислоты и ее соли, или слабого основания и его соли, или кислой и средней соли.

Буферной емкостью обладают почвенные растворы, физиологические растворы.

### **Значение буферных растворов.**

Буферные растворы находят широкое применение в химическом анализе, эксперименте, в химических процессах различных производств (при переработке молочных продуктов, плодов, овощей, при дублении кожи, при выпечке хлеба, пивоварении и др.)

Изменением pH среды пользуются при решении экологических вопросов: очистка питьевой и промышленной воды, утилизации промышленных отходов, газовых выбросов и др.

В живой и неживой природе в процессе обмена веществ образуются большие избыточные количества кислых и щелочных

продуктов обмена. При этом постоянство рН среды обеспечивается, прежде всего, наличием в ней буферных систем. Так, буферные растворы поддерживают постоянный рН крови, лимфы и других физиологических растворов. За счет буферных растворов поддерживаются различные значения рН в разных частях одного и того же организма. Так, например рН крови человека равна 7.4; рН желудочного сока - 2, слюны - 7, желчи - 8.

Большинство ферментов функционируют также только в узком диапазоне значений рН. Отклонения от этого диапазона значительно влияют на организм, вызывают заболевания, приводят к нарушению обмена веществ. В живых системах наиболее распространенные бикарбонатные и фосфатные белковые буферные растворы. Существованием буферных растворов объясняется способность организма употреблять разнообразную пищу.

Буферными свойствами обладает также почва. Она противодействует внешним факторам, изменяющим рН почвенного раствора. За счет этого создаются благоприятные условия для развития сельскохозяйственных культур. Использование растениями удобрений в значительной степени зависит от рН почвенного раствора. Растительные организмы нормально развиваются только при определенной среде почвенного раствора. Для каждого растения установлена наиболее оптимальная реакция среды. Например, для картофеля оптимальная среда равна 5, для ржи - 5-6, пшеницы - 5-7. В почвах, в мире минералов и горных пород наиболее распространены ацетатный и аммонийный буферные растворы. Почвы обладают разной буферной емкостью. Грунтовые буферные системы создают благоприятные условия для развития растений, большинство которых не переносят значительных отклонений рН и могут вегетировать только на почвах, имеющих необходимые для них кислотно - основные характеристики. При рН меньше 3 и больше 9 протоплазма клеток в корнях листостебельных растений сильно повреждается. Для почвенных микроорганизмов благоприятные диапазоны рН значительно меньше, чем для растений. При повышении кислотности почвы жизнедеятельность бактерий подавляется, поэтому в кислых почвах нарушается микробное разложение органических веществ, гниения задерживается и происходит накопление аммония.

## **ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ**

## Опыт 1. Приготовление ацетатных буферных растворов

Наливают в семь одинаковых пробирок при помощи бюреток (или градуированных пипеток) 0,1н раствор  $\text{CH}_3\text{COOH}$  и 0,1н  $\text{CH}_3\text{COONa}$  в количествах, указанных в таблице.

Таблица 1

**Ацетатные буферные растворы в различных соотношениях  $\text{CH}_3\text{COOH}$  и  $\text{CH}_3\text{COONa}$**

Наименование реактива	Номера пробирок						
	1	2	3	4	5	6	7
Объем 0,1н раствора $\text{CH}_3\text{COOH}$ , мл	9,8	9	8	5	3	1,5	0,2
Объем 0,1н раствора $\text{CH}_3\text{COONa}$ , мл	0,2	1	2	5	7	8,5	9,8
Значение рН, найденное в опыте							
Значение рН расчетное							

Растворы в пробирках размешивают и находят значение рН смеси для каждой пробирки, используя универсальную индикаторная бумага. Эти значения записывают в таблицу. Далее вычисляют рН смеси для каждой пробирки и сравнивают их с найденными в опыте. Вычисленные значение рН записывают в таблицу.

Значение рН вычисляют, пользуясь формулой:

$$\text{pH} = -\lg [\text{H}^+],$$

где  $[\text{H}^+]$  в свою очередь рассчитывается по формуле:

$$[\text{H}^+] = K_{\text{кисл}} \cdot c_{\text{кисл}} / c_{\text{соли}}$$

где  $[\text{H}^+]$  - концентрация ионов водорода,

$K_{\text{кисл}}$  - константа электролитической диссоциации уксусной кислоты,  $c_{\text{кисл}}$  и  $c_{\text{соли}}$  - концентрация кислоты и соли, взятых для приготовления буферной смеси, моль/л.

Пример расчета концентрации  $\text{H}^+$  - ионов и рН для смеси в пробирке №1:

1. Определение концентрации кислоты, взятой для приготовления буферной смеси:

В 1000 мл раствора содержится 0,1 моль кислоты

В 9,8 мл // - x моль кислоты

$$x = 9,8 \cdot 0,1 / 1000 = 0,98 \cdot 10^{-3} \text{ моль } \text{CH}_3\text{COOH}.$$

2. Определение концентрации соли, взятой для приготовления буферной смеси:

В 1000мл раствора содержится 0,1 моль соли

В 0,2 мл - // - x моль соли

$$x = 0,02 \cdot 10^{-3} \text{ моль } \text{CH}_3\text{COONa}.$$

3. Вычисление концентрации  $\text{H}^+$  - ионов в пробирке №1:

$$[\text{H}^+] = K_{\text{кисл.}} \cdot c_{\text{кисл.}} / c_{\text{соли}}$$

$$[\text{H}^+] = 1,8 \cdot 10^{-5} \cdot (0,98 \cdot 10^{-3} / 0,02 \cdot 10^{-3}) = 88,2 \cdot 10^{-5}$$

4 Вычисление рН смеси в пробирке №1:

$$\text{pH} = - \lg 88,2 \cdot 10^{-5} = - (1,9 - 5) = 3,1$$

## Опыт 2. Разбавление буферных растворов водой

Готовят в трех пробирках по 2 мл буферного раствора, при этом принимают растворы кислоты и соли в тех соотношениях, как и в четвертой пробирке предыдущего опыта.

Раствор в первой пробирке разбавляют водой в два раза, во второй - в три раза. Раствор в четвертой не разбавляют.

Определяют рН раствора в каждой из трех пробирок универсальной индикаторной бумажкой.

Результаты опытов заносят в таблицу 2:

Таблица 2.

Разбавление буферных смесей водой

Номер пробирки	Буферная смесь уксусная кислота ацетат натрия (1:1)	Значение рН, найденное в опыте
1	2 мл буферной смеси + 2 мл воды	
2	2 мл буферной смеси + 4 мл воды	
3	2 мл буферной смеси (без разбавления водой)	

Делают вывод об изменении рН смеси в связи с разбавлением смеси водой и объясняют причины постоянства значений рН при

разбавлении.

### Опыт 3. Действие кислот и щелочей на буферные смеси

В три пробирки наливают по 1 мл ацетатного буферного раствора, пользуясь содержанием пробирки 3 опыта 2.

В первую пробирку стеклянной палочкой или пипеткой добавляют 4 - 5 капель 0,1 М раствора щелочи, во вторую 4 - 5 капель 0,1 М раствора соляной кислоты, раствор в третьей пробирке контрольный.

Определяют рН раствора в каждой из трех пробирок универсальной индикаторной бумажкой.

Результаты опытов заносят в таблицу 3:

Таблица 3.

#### Действие кислот и щелочей на буферные смеси

Номер пробирки	Буферная смесь уксусная кислота ацетат натрия (1:1)	Значение рН, найденое в опыте
1	1 мл буферной смеси + 4-5 капель 0,1 М раствора щелочи NaOH	
2	1мл буферной смеси + 4-5 капель 0,1 М раствора HCl	
3	1 мл буферной смеси (контрольный опыт)	

Объяснить причины постоянства рН во всех трех случаях с написанием соответствующих уравнений реакций при добавлении кислоты, щелочи и химических реакций в контрольном опыте.

### Опыт 4. Изучение свойств аммонийного буферного раствора

В четыре пробирки отмеряют пипеткой по 1 мл готового аммонийного буферного раствора. В первую пробирку добавляют стеклянной палочкой или пипеткой 4-5 капель 0,1 М раствора щелочи, во вторую 4-5 капель 0,1 М раствора соляной кислоты, в третью - 2 мл воды, раствор в четвертой пробирке - контрольный опыт.

Определяют рН смеси в каждой из четырех пробирок универсальной индикаторной бумажкой.

Обратите внимание на значение рН в каждом из 4-х случаев,



сделайте выводы о постоянстве значений рН.

Объясните причины буферного действия аммонийного буферного раствора с написанием реакций для каждого из 4-х случаев, начиная с написания реакции 4 опыта.

Результаты опытов заносят в таблицу 4:

Таблица 4.

**Действие кислот, щелочей на буферные смеси, разбавление их водой**

Номер пробирки	Аммонийная буферная смесь гидроксид аммония: хлорид аммония (1:1)	Значение рН, найденое в опыте
1	1 мл буферной смеси + 4-5 капель 0,1 М раствора щелочи NaOH	
2	1мл буферной смеси + 4-5 капель 0,1 М раствора HCl	
3	1 мл буферной смеси (контрольный опыт)	

**Вопросы для контроля и самопроверки**

1. Основные положения теории электролитической диссоциации.
5. Основные положения теории сильных электролитов.
6. Активность иона. Ионная сила раствора.
7. Значение теории электролитической диссоциации и теории сильных электролитов для аналитической химии.
8. рН и рОН раствора и методы определения. Ионное произведение воды и его значение.
9. Буферные растворы и их значение. Буферная емкость.
10. Кислоты и основания с позиций ТЭД.
11. Гидролиз с позиции теории электролитической диссоциации. Типы гидролиза солей.
12. Степень гидролиза. Константа гидролиза.
13. Факторы, влияющие на гидролиз.
14. Пути усиления гидролиза.
15. Пути ослабления гидролиза.
16. Использование гидролиза в качественном анализе.
17. Амфотерные гидроксиды.

18. Значение явления амфотерности в качественном анализе.

## ЗАНЯТИЕ № 5

### Закон действующих масс и гетерогенные процессы в химическом анализе

#### Вопросы для контроля и самопроверки

1. Гетерогенные системы. Произведение растворимости.
2. Правило произведения растворимости.
3. Условия образования и растворения осадков.
4. Растворимость осадков.
5. Влияние одноименных ионов на растворимость осадков.
6. Растворимость осадков в кислотах.
7. Осадки кристаллические и некристаллические.
8. Преобразование одних малорастворимых электролитов в другие.

## ЗАНЯТИЕ № 6

### Изучение реакций на катионы I и II аналитической группы I АНАЛИТИЧЕСКАЯ ГРУППА КАТИОНОВ

К первой аналитической группы катионов относятся ионы  $K^+$ ,  $Na^+$ ,  $NH_4^+$ .

#### *Характеристика первой группы катионов*

1. Первая группа не имеет группового реактива.
2. Все соли натрия, калия и аммония хорошо растворимы в воде.
3. Гидрооксиды натрия, калия и аммония также хорошо растворяются в воде, причем КОН и NaOH являются сильными щелочами, а  $NH_4OH$  - слабое основание.
4. Все катионы этой группы одновалентные.
5. Летучие соли натрия окрашивают пламя в ярко-желтый цвет, а соли калия - в фиолетовый.
6. Для открытия катионов первой группы пользуются специальными реактивами отдельно для каждого катиона.

Катионы первой группы имеют важное значение в биохимических процессах. Натрий хлорид  $NaCl$  - необходимая приправа к пище, а его 0,9 - процентный раствор является физиологическим раствором.  $NaCl$  используют как консервант для многих пищевых продуктов. Соли калия и натрия входят в состав молока. Натрия гидрокарбонат  $NaHCO_3$  и аммоний гидрокарбонат  $NH_4HCO_3$  используют в кондитерском производстве. Соли аммония и аммиак образуются во время разложения белковых веществ, наличие

их в мясных полуфабрикатах указывает на несвежесть продукта.

## **II АНАЛИТИЧЕСКАЯ ГРУППА КАТИОНОВ**

Ко второй аналитической группы катионов относятся ионы:  $\text{Ag}^+$ ,  $\text{Pb}^{2+}$ ,  $\text{Hg}_2^{2+}$ .

### **Характеристика второй группы катионов**

1. Соли азотной кислоты (нитраты) хорошо растворимы в воде.
2. Аргентум сульфат и меркурий (I) сульфат частично растворяются в воде. Свинец (II) сульфат не растворяется ни в воде, ни в кислотах.
3. Сульфиды не растворяются в разбавленных кислотах.
4. Групповым реактивом на катионы второй группы является соляная кислота и ее соли растворимы в воде ( $\text{NaCl}$  или  $\text{KCl}$ ).

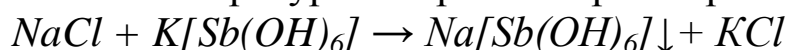
## **ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ**

### **I аналитическая группа катионов**

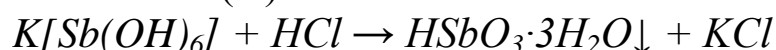
#### **Реакции на катионы натрия $\text{Na}^+$**

##### **1. Реакция с гексагидроксостибиатом калия.**

$\text{K[Sb(OH)}_6]$  в нейтральной или слабощелочной среде с растворами солей натрия образуют белый кристаллический осадок гексагидроксостибиата(V)натрия, заметно растворимый в воде при комнатной температуре и хорошо - при нагревании:



В кислой среде реактив разлагается и продукт разложения выпадает в осадок с образованием белого аморфного осадка метастибийной (V) кислоты:



*Ход работы.* К 1 мл исследуемого раствора  $\text{NaCl}$  в пробирке добавляют 3-5 капель раствора реактива  $\text{K[Sb(OH)}_6]$ , пробирку охлаждают под краном холодной водой и трут стеклянной палочкой по внутренней стороне пробирки с раствором. Через некоторое время появляется мелкокристаллический осадок.

##### **2. Реакция на окрашивание пламени**

Летучие соли натрия окрашивают бесцветное пламя газовой горелки в желтый цвет.

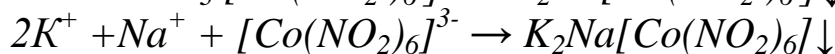
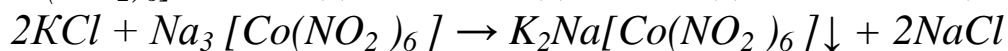
*Ход работы.* Очищенную нихромовую проволоку опустить в раствор соли натрия, или набрать немного сухой соли и внести в пламя. Наблюдать окраску.

#### **Реакции катиона калия $\text{K}^+$**

### **1. Реакция с гексанитрокобальтатом (III) натрия.**

$Na_3[Co(NO_2)_6]$  в нейтральной или уксуснокислой среде с ионами калия образует желтый мелкокристаллический осадок:

*Ход работы.* К 3-5 каплям исследуемого раствора соли калия, подкисленного уксусной кислотой, добавляют 2 капли реактива  $Na_3[Co(NO_2)_6]$ . Наблюдается выпадение осадка желтого цвета.

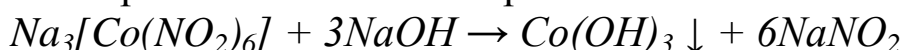


Проведению, реакции мешают ионы аммония.

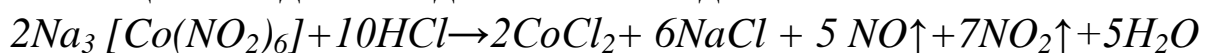
Содержимое пробирки вместе с осадком разделить на 3 части.

В первую пробирку добавить 1-2 капли раствора щелочи.

Наблюдается выпадение темно-бурого аморфного осадка в результате разложения избытка реагента:



Во вторую пробирку добавить несколько капель раствора HCl. В сильноокислой среде происходит разложение реактива, в результате чего изменяется цвет осадка и выделяются оксиды азота:



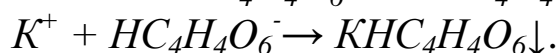
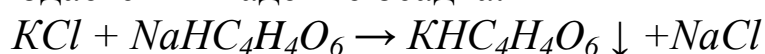
В третью пробирку добавить 1-2 капли  $CH_3COOH$ . Никаких изменений не наблюдается.

Проверить, мешают ли ионы  $NH_4^+$  открытию иона  $K^+$  гексанитрокобальтатом(III)натрия? К раствору хлорида аммония добавить  $Na_3[Co(NO_2)_6]$ . Что наблюдаем? Сделать вывод об условиях обнаружения иона с помощью  $Na_3[Co(NO_2)_6]$ .

### **2. Реакция с гидротартратом натрия**

$NaHC_4H_4O_6$  с довольно концентрированными солями калия в нейтральной или слабоуксуснокислой среде (желательно добавить несколько капель раствора  $CH_3COONa$ ) образует белый кристаллический осадок гидротартрата калия.

*Ход работы.* К 0,5 мл раствора соли калия добавить 5 капель раствора реагента  $NaHC_4H_4O_6$ , охлаждая под краном пробирку, потереть стеклянной палочкой по внутренней стенке пробирки. Наблюдается выпадение осадка.



### **3. Реакция на окрашивание пламени**

Летучие соли калия окрашивают бесцветное пламя в фиолетовый цвет. В присутствии ионов натрия, которые маскируют

эту окраску, пламя рассматривают через синее кобальтовое стекло.

*Ход работы.* Очищенную нихромовую проволоку опустить в раствор соли калия, или набрать немного сухой соли и внести в пламя. Наблюдать окраску.

## **Реакции катиона аммония $\text{NH}_4^+$**

**1. Реакция с едкими щелочами.** Едкие щелочи при нагревании с раствором солей аммония выделяют аммиак, который ощущается по запаху, а его пары окрашивают красный лакмус в синий цвет.

*Ход работы.* В пробирку налить 3-4 капли раствора соли аммония и столько же раствора щелочи  $\text{KOH}$  или  $\text{NaOH}$ . Нагреть содержимое пробирки на водяной бане. К отверстию поднести влажную красную лакмусовую бумажку, которая при наличии  $\text{NH}_4^+$  синееет. (Написать уравнение реакции).

**2. Реакция с реактивом Несслера.** Реактив Несслера  $\text{K}_2[\text{HgI}_4] + \text{KOH}$  с ионом аммония образует бурый осадок, или желтый раствор, в зависимости от концентрации.

*Ход работы.* До 3-4 капель любой соли аммония добавить такой же объем реактива Несслера: наблюдать образование осадка красновато-бурого цвета. (Написать уравнение реакции). Эта реакция очень чувствительна и ею можно обнаружить даже следы аммиака. Она используется для определения  $\text{NH}_3$  при порче мяса.

## **Анализ смеси катионов первой группы**

Получить контрольный раствор на смесь катионов первой группы.

На часовое стекло поместить каплю контрольного раствора и добавить 1-2 капли реактива Несслера. выпадение осадка красновато-бурого цвета указывает на присутствие катиона аммония. Открытие аммония можно провести и щелочью. К 3-4 каплям контрольного раствора добавить 4-5 капель концентрированного раствора щелочи. Смесь нагреть. Выделение аммиака определяем по запаху, или изменением цвета индикаторной бумажки.

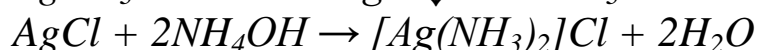
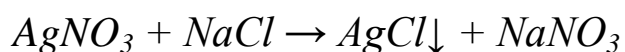
Если катион аммония присутствует, то его необходимо удалить. В тигель налить 8-10 капель контрольного раствора и выпарить, сухой остаток прокалить до полного удаления белого "дыма". Проверить полноту удаления с помощью реактива Несслера. Убедившись, что аммиак удален, сухой остаток растворить в воде, добавив в тигель 8-10 капель дистиллированной воды.

Добытый фильтрат разлить в две пробирки. В одной выявить катионы  $K^+$  (лучше это сделать с помощью гексанитро(III)кобальтата натрия), а во второй - катионы  $Na^+$  (с помощью калий гексагидроксостибиата).

## II аналитическая группа катионов

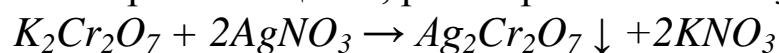
### Реакции катиона серебра $Ag^+$

**1. Реакция с растворимыми галогенидами.** Растворимые галогениды и соляная кислота с солями серебра образуют осадки, которые нерастворимы в воде, кислотах, щелочах, а растворимые в  $NH_4OH$ :



*Ход работы.* К 3-4 каплям раствора соли  $Ag^+$  добавить 2-3 капли реактива  $NaCl$  или  $HCl$ , или другого растворимого галогенида. Наблюдают за образованием белого осадка. Проверяют действие на осадок гидроксида аммония. (Написать уравнения реакций в ионной форме).

**2. Реакция с дихроматом калия.**  $K_2Cr_2O_7$  образует с  $Ag^+$  осадок кирпично-красного цвета, растворимый в  $HNO_3$  и  $NH_4OH$ :



*Ход работы.* К 3-4 каплям раствора соли  $Ag^+$  добавить такой же объем  $K_2Cr_2O_7$ . Наблюдают за образованием осадка. (Написать уравнение реакции в ионном виде).

### Реакции катионов ртути (I) $Hg_2^{2+}$

#### ВСЕ РАСТВОРИМЫЕ СОЛИ РТУТИ ЯДОВИТЫЕ!

##### **1. Реакция с растворимыми галогенидами.**

Соляная кислота, или растворимые галогениды с солями ртути образуют белый осадок  $Hg_2Cl_2$  (каломель).

*Ход работы.* До 4-5 капель раствора меркурий нитрата добавить 4-5 капель реактива  $HCl$ . Наблюдают за образованием белого осадка. Проверяют действие на осадок гидроксида аммония. Какие изменения происходят, чем это объясняется? (Написать уравнения реакций в молекулярном и ионном виде).

##### **2. Реакция с дихроматом калия.**

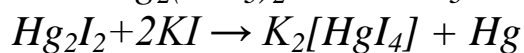
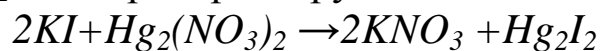
С  $K_2Cr_2O_7$  соли  $Hg_2^{2+}$  образуют красный осадок при нагревании,

нерастворимый в разведенной азотной кислоте.

*Ход работы.* К 3-4 каплям раствора соли  $Hg_2^{2+}$  добавить такой же объем  $K_2Cr_2O_7$ . Наблюдают за образованием осадка. (Написать уравнение реакции в молекулярном и ионном виде).

### **3. Реакций с иодидом калия.**

Иодид калия образует с ионами  $Hg_2^{2+}$  желто-зеленый осадок  $Hg_2I_2$  - который реагирует с избытком реактива:



*Ход работы.* К 3-4 каплям раствора соли  $Hg_2^{2+}$  добавить такой же объем йодида калия. Наблюдают за образованием осадка. (Написать уравнение реакции в ионном виде).

## **Реакции катиона $Pb^{2+}$**

### **1. Реакция с соляной кислотой**

$HCl$  при взаимодействии с ионами  $Pb^{2+}$  образует белый кристаллический осадок  $PbCl_2$

*Ход работы.* В пробирку налить 2-3 капли раствора соли свинца и столько же  $HCl$ . Наблюдать выпадение осадка белого цвета. Добавить 5-6 капель дистиллированной воды и нагреть. Наблюдать растворения осадка в горячей воде, затем охладить раствор и наблюдать выпадение осадка.

### **2. Реакция со щелочами ( $NaOH$ , $KOH$ ).**

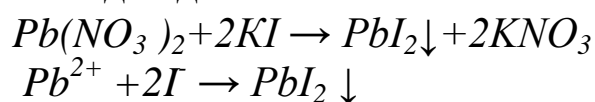
Гидроксид натрия  $NaOH$  образует с  $Pb^{2+}$  амфотерный гидроксид  $Pb(OH)_2$ .

*Ход работы.* До 4-5 капель соли свинца добавить 1 каплю раствора  $NaOH$ . Доказать амфотерность полученного осадка  $Pb(OH)_2$ , подействовав на него растворами кислоты и щелочи. Записать уравнения реакций.

**3. Реакция с иодидом калия.** Иодид калия образует с ионами  $Pb^{2+}$  желтый осадок.

*Ход работы.* К 3-4 каплям раствора  $Pb(NO_3)_2$  добавить 3-4 капли раствора  $KI$  до выпадения осадка. Осадок разделить на 4 части. Испытать действие на него кислот (сильной и слабой) и щелочи. Записать соответствующие уравнения реакций. Осадок в 4-й пробирке перекристаллизировать: добавить к нему дистиллированной воды, прокипятить и охладить. Образуются характерные кристаллы

"золотого дождя".



3. Реакция с дихроматом калия. С  $K_2Cr_2O_7$  соли  $Pb^{2+}$  образуют желтый осадок  $PbCrO_4$ .

*Ход работы.* К 3-4 каплям раствора соли  $Pb^{2+}$  добавить такой же объем  $K_2Cr_2O_7$ . Наблюдают за образованием осадка. (Написать уравнение реакции в молекулярном и ионном виде).

### **Анализ смеси катионов второй группы**

В коническую колбу поместить исследуемый раствор, добавить 2н раствора соляной кислоты. Образовавшийся осадок хлоридов отцентрифугировать и промыть холодной водой. Центрифугат и промывные воды не используют. Промытый осадок обработать горячей водой. Свинец хлорид переходит в раствор, а аргентум хлорид и меркурий(I)хлорид остаются в осадке, который отцентрифугируют. В центрифугате открывают катион  $Pb^{2+}$  калий йодидом.

В осадке обнаруживают катионы  $Ag^+$  и  $Hg_2^{2+}$ . Для этого к осадку добавляют каплями раствор аммиака. Если присутствуют катионы  $Hg_2^{2+}$  осадок почернеет. Аргентум хлорид под действием аммиака переходит в раствор в виде комплексного аммонияката  $[Ag(NH_3)_2]Cl$ , а соль  $[HgNH_2]Cl$  и ртуть остаются в осадке. Осадок отделяют.

Центрифугат разделяют в две пробирки, в одну добавляют калий йодид, ко второй - нитратную кислоту. При наличии ионов  $Ag^+$  в первой пробирке выпадает осадок бледно-желтого цвета аргентум йодида  $AgI$ , во второй - осадок белого цвета аргентум хлорида  $AgCl$ .

### **Вопросы для контроля и самопроверки**

1. Как классифицируются катионы по кислотно-щелочной классификации?
2. Каким образом проверяют полноту удаления солей аммония из исследуемого раствора?
3. Составьте уравнение реакции термического разложения таких солей аммония: фосфата, гидрокарбоната, нитрата и бромида.
4. Напишите формулы малорастворимых солей калия и натрия. Какие из них используют для выявления этих ионов в растворе?
5. Какой реактив используют для выявления ионов  $K^+$  микрометодом? В чем суть этого метода?
6. Какая дробная реакция на ионы натрия является чувствительной?



Напишите уравнение этой реакции.

7. В какой цвет окрашивают пламя соли натрия и калия? Объясните причину этого явления.

8. Назовите биологическую роль и содержание в организме катионов калия и натрия.

9. Какие соединения катионов второй аналитической группы имеют амфотерные свойства? Составьте уравнение реакции растворения их в кислотах и щелочах.

10. Напишите уравнения реакций комплексообразования, используемые для анализа катионов второй аналитической группы.

## ЗАНЯТИЕ № 7

### Изучение реакций на катионы III аналитической группы

#### III АНАЛИТИЧЕСКАЯ ГРУППА КАТИОНОВ

##### *Общая характеристика*

1. Все катионы третьей аналитической группы  $Ba^{2+}$ ,  $Sr^{2+}$ ,  $Ca^{2+}$  двухвалентные и бесцветные.

2. Растворяются в воде хлориды и нитраты.

3. Разведенная серная кислота - групповой реактив на катионы третьей аналитической группы, Ион  $SO_4^{2-}$  образует с ними осадки белого цвета. Растворимость сульфатов уменьшается от кальция, стронция к барию.

4. Натрий карбонат или аммоний карбонат осаждает из нейтральных растворов катионы  $Ba^{2+}$ ,  $Sr^{2+}$ ,  $Ca^{2+}$  в виде осадков карбонатов белого цвета, которые хорошо растворяются в минеральных кислотах.

Катионы  $Ca^{2+}$  находятся в молоке. В сыром молоке содержание кальция составляет около 0.12%. Количество молока в продуктах питания определяют по содержанию кальция.

## ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

### III аналитическая группа катионов

#### Реакции на катионы кальция $Ca^{2+}$

**1. Реакция с сульфатами.** Сульфаты осаждают ион кальция  $Ca^{2+}$  только из концентрированных растворов солей кальция. Наблюдают образование белого осадка  $CaSO_4$  при нагревании.

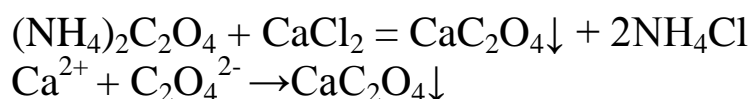
*Ход работы.* К 5 каплям исследуемого раствора  $CaCl_2$  добавляют несколько капель раствора  $Na_2SO_4$  перемешивают и наблюдают образование осадка. Напишите уравнение реакции в

молекулярном и ионно виде.

## **2. Микрориссталлоскопическая реакция с серной кислотой.**

*Ход работы.* К 1 капле раствора соли кальция на предметном стекле добавляют 1 каплю разбавленного раствора  $\text{H}_2\text{SO}_4$ , слегка нагревают до появления каймы по краям. Под микроскопом видно игольчатые кристаллы гипса, собранные в пучки различной формы.

**3. Реакция с оксалатом аммония.** Оксалат аммония  $(\text{NH}_4)_2\text{C}_2\text{O}_4$  с солями кальция образует мелкокристаллический осадок нерастворимый в уксусной кислоте и растворимый в минеральных кислотах:



*Ход работы.* К нескольким каплям исследуемого раствора  $\text{CaCl}_2$  добавляют такое же количество оксалата аммония, перемешивают и наблюдают образование осадка. Проверяют растворимость образованного осадка в кислотах.

**4. Реакция на окрашивание пламени.** Летучие соли кальция окрашивают бесцветное пламя в кирпично - красный цвет.

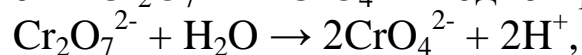
*Ход работы.* На нихромовую очищенную проволоку набрать исследуемую соль кальция и внести в пламя спиртовки. Наблюдать пламя интенсивно терракотового цвета.

**5. Реакция с аммоний карбонатом  $(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$ .** Соли кальция с карбонатом аммония образуют белый осадок.

*Ход работы.* В пробирку налить 2-3 капли раствора соли кальция и столько же раствора  $(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$ . Наблюдать выпадение осадка белого цвета. Осадок разделить на две пробирки, в одну добавить соляную кислоту, а во вторую - уксусную. Наблюдать растворения осадка. Написать уравнение реакции в молекулярном и ионном виде.

## **Реакции на катионы бария $\text{Ba}^{2+}$**

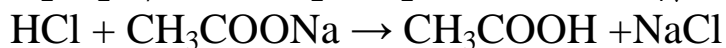
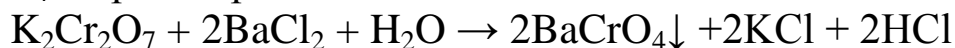
**1. Реакция с бихроматом калия.** Бихромат калия  $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$  с растворимыми солями бария образует желтый осадок  $\text{BaCrO}_4$ , потому что ионы  $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$  и  $\text{CrO}_4^{2-}$  в водном растворе находятся в равновесии.



а  $\text{BaCrO}_4$  менее растворимая соль, чем  $\text{BaCr}_2\text{O}_7$ , поэтому скорее

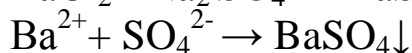
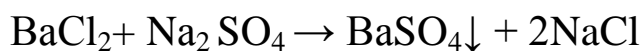
выпадает осадок  $\text{BaCrO}_4$ .

*Ход работы.* По 5 капель исследуемого раствора, содержащего  $\text{Ba}^{2+}$  и раствора  $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$  перемешивают и добавляют раствор уксуснокислого натрия до перехода оранжевого цвета раствора в желтый. Происходит это благодаря изменению кислотности раствора (сильнокислая среда меняется на слабокислую), в которой осадок  $\text{BaCrO}_4$  не растворяется.



## **2. Реакция с сульфатами.**

Сульфаты с ионами  $\text{Ba}^{2+}$  образуют белый мелкокристаллический осадок  $\text{BaSO}_4$ , нерастворимый в разбавленных кислотах и щелочах (с концентрированной  $\text{H}_2\text{SO}_4$  образуется гидросульфат бария).  $\text{BaSO}_4$  переводят в раствор при нагревании с насыщенным раствором карбоната натрия. Образуется карбонат бария, растворимый в уксусной кислоте.



*Ход работы.* К 5 каплям исследуемого раствора  $\text{BaCl}_2$  добавляют несколько капель раствора  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  перемешивают и наблюдают образование осадка.

## **3. Реакция с оксалатом аммония.**

С оксалатом аммония  $(\text{NH}_4)_2\text{C}_2\text{O}_4$  ион  $\text{Ba}^{2+}$  образует белый осадок, растворимый в минеральных кислотах (кроме  $\text{H}_2\text{SO}_4$ ) и уксусной кислоте при нагревании (написать уравнения реакций).

*Ход работы.* К нескольким каплям исследуемого раствора  $\text{BaCl}_2$  добавляют такое же количество оксалата аммония перемешивают и наблюдают образование осадка. Проверяют растворимость образованного осадка в кислотах.

**4. Реакция окрашивания пламени.** Летучие соли бария окрашивают бесцветное пламя в желто-зеленый цвет.

*Ход работы.* Очищенную нихромовую проволоку опускают в раствор соли бария или набирают немного сухой соли и вносят в пламя. Наблюдают окрашивание пламени.

## **Анализ смеси катионов I, II и III аналитических групп**

**Выявление  $\text{NH}_4^+$ .** К 0,5-1 мл исследуемого раствора добавить 1-

2 мл раствора КОН, смесь нагреть почти до кипения. Выделяющийся аммиак определить по запаху или с помощью красной лакмусовой бумажки, смоченной водой (красный цвет меняется на синий).

**Отделение  $\text{Pb}^{2+}$ ,  $\text{Ag}^+$ ,  $\text{Hg}_2^{2+}$ .** К 2-3 мл раствора задачи добавить 2 мл разведенной соляной кислоты. Образовавшемуся осадку дать немного отстояться и проверить на полноту осаждения, добавив к раствору еще 2-3 капли HCl. Осадок отфильтровать, прозрачный фильтрат собрать в пробирку и оставить для обнаружения ионов, которые в нем находятся.

*Осадок:*  $\text{PbCl}_2$ ,  $\text{AgCl}$ ,  $\text{Hg}_2\text{Cl}_2$  ( $\text{PbCl}_2$  осаждается частично).

*Раствор:*  $\text{NH}_4^+$ ,  $\text{K}^+$ ,  $\text{Na}^+$ ,  $\text{Ba}^{2+}$ ,  $\text{Sr}^{2+}$ ,  $\text{Ca}^{2+}$ ,  $\text{Pb}^{2+}$  (остаток).

Осадок на фильтре промыть 3-4 раза соляной кислотой (промывочную жидкость отбросить).

**Выявление  $\text{Pb}^{2+}$ .** Воронку с осадком поместить над чистой пробиркой. Осадок на фильтре обработать 3-5 мл горячей воды. (Воду нагреть до кипения в другой пробирке). В отдельную порцию полученного раствора добавить один из характерных реагентов на ионы свинца: йодид калия (реакция "золотого дождя") или раствор серной кислоты (образование белого осадка сульфата свинца).

**Выявление  $\text{Ag}^+$ .** Воронку с оставшимся осадком поместить над другой чистой пробиркой. Осадок на фильтре обработать 2-3 мл раствора  $\text{NH}_4\text{OH}$ . К полученному прозрачному раствору добавить раствор азотной кислоты до кислой реакции среды (последнюю проверить с помощью синей лакмусовой бумажки). Образование белого осадка (мути) свидетельствует о наличии ионов  $\text{Ag}^+$ .

**Выявление  $\text{Hg}_2^{2+}$ .** Почернение осадка на фильтре при обработке раствором аммиака указывает на присутствие ионов  $\text{Hg}_2^{2+}$  в исследуемом растворе.

**Отделение примеси  $\text{Pb}^{2+}$ .** К фильтрату, полученному после отделения  $\text{Pb}^{2+}$ ,  $\text{Ag}^+$ ,  $\text{Hg}_2^{2+}$ , добавлять каплями раствор аммиака до щелочной реакции среды (проверить красной лакмусовой бумажкой) и затем еще 1-2 капли. Осадок, отфильтровать и отбросить.

*Осадок:*  $\text{Pb}(\text{OH})_2$

*Раствор:*  $\text{NH}_4^+$ ,  $\text{K}^+$ ,  $\text{Na}^+$ ,  $\text{Ba}^{2+}$ ,  $\text{Sr}^{2+}$ ,  $\text{Ca}^{2+}$ .

Фильтрат использовать для выявления  $\text{K}^+$ ,  $\text{Na}^+$ ,  $\text{Ba}^{2+}$ ,  $\text{Sr}^{2+}$ ,  $\text{Ca}^{2+}$ .

**Выявление  $\text{K}^+$ .** 2-3 мл полученного после отделения  $\text{Pb}(\text{OH})_2$  фильтрата поместить в фарфоровую чашку, выпарить досуха на песочной бане, затем чашку с остатком прокалить на открытом пламени горелки до прекращения выделения белого дыма и еще 1-2 минуты. После охлаждения чашки досуха добавить 1-2 мл

дистиллированной воды и перемешать палочкой. 1-2 капли полученного раствора поместить на стеклянную пластинку и проверить полноту удаления  $\text{NH}_4^+$  реактивом Несслера. При отрицательной реакции на ионы аммония 1-2 капли прозрачного раствора с фарфоровой чашки поместить на стеклянную пластинку и для выявления ионов калия добавить 2-3 капли раствора гексанитрокобальтата(III)натрия. Образование желтого осадка свидетельствует о наличии ионов калия в исследуемом растворе.

**Выявление  $\text{Na}^+$ .** Каплю прозрачного раствора с фарфоровой чашки поместить на стеклянную пластинку и добавить 2-3 капли раствора гексагидроксостибиата калия. При наличии в исследуемом растворе ионов натрия образуется белый осадок.

**Выявление  $\text{Ba}^{2+}$ ,  $\text{Sr}^{2+}$ ,  $\text{Ca}^{2+}$ .** К части фильтрата, который остался после отделения  $\text{Pb}(\text{OH})_2$ , добавить 2-3 мл раствора карбоната аммония  $(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$ , смесь немного нагреть. Проверить полноту осаждения добавив еще 1-2 капли раствора  $(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$ . Осадок отфильтровать (фильтрат отбросить).

*Осадок:*  $\text{BaCO}_3$ ,  $\text{SrCO}_3$ ,  $\text{CaCO}_3$ .

Воронку с осадком поместить над чистой пробиркой, осадок на фильтре обработать 3-4 мл уксусной кислоты  $\text{CH}_3\text{COOH}$ . В полученном растворе обнаружить ионы  $\text{Ba}^{2+}$ ,  $\text{Sr}^{2+}$  и  $\text{Ca}^{2+}$ .

**Выявление  $\text{Ba}^{2+}$ .** До 1-2 мл полученного раствора добавить 3-4 капли ацетата натрия  $\text{CH}_3\text{COONa}$  и раствор дихромата калия  $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$  до окрашивания жидкости над осадком в оранжевый цвет, который свидетельствует о наличии избытка реактива.

*Осадок:*  $\text{BaCrO}_4$  (желтого цвета).

*Раствор:*  $\text{Sr}^{2+}$ ,  $\text{Ca}^{2+}$ .

Осадок отфильтровать и отбросить. Фильтрат исследовать на содержание  $\text{Sr}^{2+}$  и  $\text{Ca}^{2+}$ .

**Выявление  $\text{Sr}^{2+}$ .** К 1 мл полученного прозрачного фильтрата добавить 1 мл гипсовой воды (насыщенный раствор сульфата кальция  $\text{CaSO}_4$ ). Смесь нагреть до кипения и дать постоять 5-10 минут. Выпадение белого мелкокристаллического осадка свидетельствует о наличии стронция в растворе.

**Выявление  $\text{Ca}^{2+}$ .** К 1 мл раствора, полученного после растворения осадков карбонатов  $\text{BaCO}_3$ ,  $\text{SrCO}_3$ ,  $\text{CaCO}_3$  в уксусной кислоте  $\text{CH}_3\text{COOH}$ , добавить 2 мл раствора сульфата аммония  $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ .

*Осадок:*  $\text{BaSO}_4$ ,  $\text{SrSO}_4$ ,  $\text{CaSO}_4$  (частично).

*Раствор:*  $(\text{NH}_4)_2[\text{Ca}(\text{SO}_4)_2]$

Осадок отфильтровать и отбросить. К прозрачному фильтрату добавить 0,5-1 мл раствора оксалата аммония  $(\text{NH}_4)_2\text{C}_2\text{O}_4$  или 1-2 капли раствора аммиака и 0,5-1 мл раствора гексацианоферрата(II)калия  $\text{K}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6]$ . Образование белых осадков в первом и втором случаях свидетельствует о наличии ионов кальция в исследуемом растворе.

### Вопросы для контроля и самопроверки

1. Назвать малорастворимые соли катионов I, II и III аналитических групп.
2. Назовите характерный реактив на ионы  $\text{Ba}^{2+}$ . Известен ли такой реактив на ионы  $\text{Ca}^{2+}$ ?
3. Как отделить ионы  $\text{Ba}^{2+}$  от других катионов третьей аналитической группы?
4. На какой реакции основывается отделение катионов  $\text{Ca}^{2+}$  от катионов  $\text{Sr}^{2+}$ ?
5. Как практически выполняют пробу на полноту осаждения того или иного катиона?
6. Пользуясь таблицей произведения растворимости (ПР) малорастворимых электролитов назовите наименее растворимую соль кальция и бария.
7. В какой цвет окрашивают пламя летучие соли катионов третьей аналитической группы? Чем это объясняется?
8. Как превратить сульфаты кальция и бария в карбонаты? Для чего осуществляют такое преобразование в систематическом анализе катионов третьей аналитической группы?
9. Какой реагент следует использовать, чтобы растворить осадки:
  - а) хлорида свинца;
  - б) йодида ртути (I);
  - в) сульфида серебра;
  - г) хромата свинца;
  - д) сульфата бария;
  - е) оксалата кальция?
10. Какой реагент следует использовать, чтобы отделить:
  - а) ионы кальция от ионов стронция;
  - б) ионы аммония от ионов калия;
  - в) ионы бария от ионов кальция;
  - г) ионы свинца от ионов бария;
  - д) ионы серебра от ионов кальция;

е) ионы свинца от ионов серебра и ртути (I)?

## **ЗАНЯТИЕ № 8**

### **Окислительно-восстановительные процессы в химическом анализе**

#### **Вопросы для контроля и самопроверки**

1. Суть реакций окисления-восстановления.
2. Количественная характеристика окислительно-восстановительных реакций.
3. Константа равновесия оксидной реакции.
5. Направление окислительно-восстановительных реакций.
6. Использование окислительно-восстановительных реакций в качественном анализе.
7. Восстановители и окислители в качественном анализе.
8. Роль среды в окислительно-восстановительных реакциях.
9. Суть метода электронного и электронно-ионного баланса.

## **ЗАНЯТИЕ № 9**

### **Закон действия масс и процессы комплексообразования в химическом анализе**

#### **Вопросы для контроля и самопроверки**

1. Дать определение координационных соединений. Привести примеры.
2. Строение координационных соединений.
3. Номенклатура координационных соединений.
4. Константа неустойчивости комплексного соединения и ее значение в практике анализа.
5. Способы получения координационных соединений.
6. Реакции с участием координационных соединений.
7. Значение координационных соединений в качественном анализе.
8. Пути разрушения комплексных соединений.

## ЗАНЯТИЕ № 10

### IV АНАЛИТИЧЕСКАЯ ГРУППА КАТИОНОВ

#### Общая характеристика

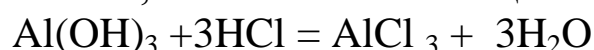
1. К четвертой группе относятся катионы  $Zn^{2+}$ ,  $Al^{3+}$ ,  $Sn^{2+}$ ,  $Sn^{4+}$ , As(III), As(V), образующие амфотерные гидроксиды.

2. Групповым реактивом на эти катионы есть избыток едкой щелочи.

3. Амфотерные гидроксиды образованные катионами четвертой группы, способны диссоциировать в растворе как щелочи и как кислоты:



4. Кислоты уменьшают диссоциацию амфотерных гидроксидов как кислоты, а основания - как щелочей:

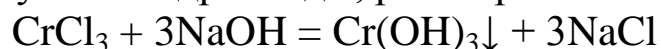


5. Аллюминаты и хроматы устойчивы только в присутствии излишка щелочи.

6. Большинство солей катионов четвертой группы гидролизуются:



7. Для всех катионов четвертой группы (за исключением Арсена) характерна реакция с едкими щелочами, при этом образуются гидроксиды, растворимые в избытке реактива:

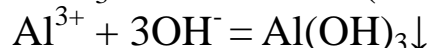
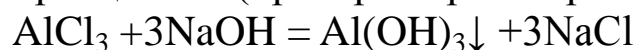


### IV аналитическая группа катионов

#### Реакции катионов алюминия $Al^{3+}$

**1. Реакция со щелочами.** Щелочи (KOH, NaOH) выделяют из растворов солей алюминия аморфный белый осадок.

*Ход работы.* К 4-5 каплям соли алюминия добавить 1 каплю раствора NaOH. Осадок растворяется как в кислоте, так и в избытке раствора щелочи (проверить растворимость осадка в кислотах).



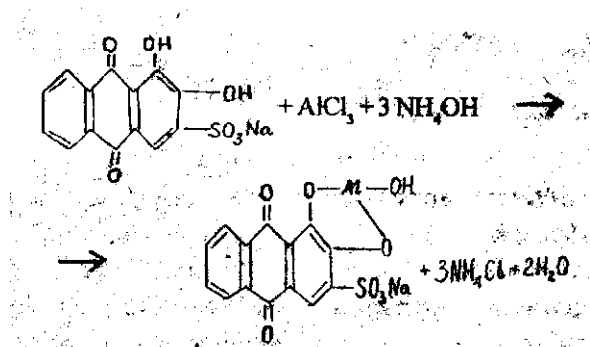
**2. Реакция с  $NH_4OH$ .** Гидроксид аммония осаждает ион алюминия в виде гидроксида, который нерастворимый в избытке



гидроксида аммония.

*Ход работы.* К 4-5 каплям соли алюминия добавить несколько капель раствора  $\text{NH}_4\text{OH}$ . Проверить растворимость осадка в гидроксиде аммония. Написать уравнение реакции в молекулярном и ионном виде .

**3. Образование ализаринового лака.** Органический реактив - 1,2 – диоксиантрахион (ализарин) образует в алюминий гидроксидом внутренне комплексное соединение ярко - красного цвета, которое называют «ализариновым лаком».

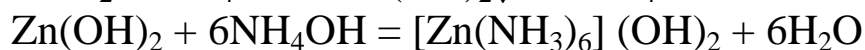
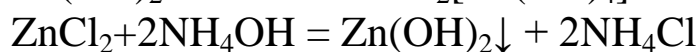
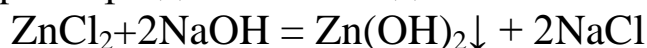


*Ход работы.* К 1-2 каплям исследуемого раствора соли алюминия на фильтровальной бумаге добавить 2 капли 0,1% спиртового раствора ализарина и несколько капель гидроксида аммония, нагреть над электроплитой и добавить несколько капель уксусной кислоты. В присутствии алюминия фиолетовая окраска переходит в кирпично - красную.

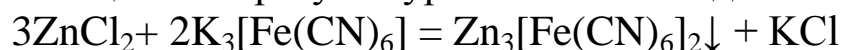
## Реакции катионов цинка $\text{Zn}^{2+}$

**1. Реакция с щелочами и  $\text{NH}_4\text{OH}$ .** Щелочи и  $\text{NH}_4\text{OH}$  осаждают  $\text{Zn}^{2+}$  в виде белого осадка  $\text{Zn}(\text{OH})_2$ , который растворим в избытке осадителей.

*Ход работы.* К 5 каплям раствора соли цинка осторожно добавляют растворы  $\text{NaOH}$  и  $\text{NH}_4\text{OH}$ . Сначала образуется осадок, который при дальнейшем добавлении  $\text{NH}_4\text{OH}$  растворяется снова.



**2. Реакция с красной кровяной солью (калия гексацианоферратом (III)).** Гексацианоферрат (III) калия  $\text{K}_3[\text{Fe}(\text{CN})_6]$  с ионами цинка образует буро - желтый осадок:



*Ход работы.* К 5 каплям раствора соли цинка осторожно добавляют раствор  $K_3[Fe(CN)_6]$ . Образуется осадок буро-желтого цвета. Написать уравнение реакции в молекулярном и ионном виде.

## **Реакция катиона $Cr^{3+}$**

### **1. Реакция с щелочами $NaOH$ или $KOH$ .**

*Ход работы.* В пробирку налить 3-4 капли раствора соли хрома, добавить 1-2 капли раствора щелочи. Наблюдать выпадение гидроксида хрома серо-зеленого цвета. Разделить на две части и исследовать на растворимость в  $HCl$  и избытка щелочи. Написать уравнения реакций.

### **2. Реакция с перекисью водорода ( $H_2O_2$ ).**

*Ход работы.* К исследуемому раствору соли хрома объемом 0,5 мл добавляют концентрированную щелочь объемом 2-3 мл, перемешивают и каплями приливают перекись водорода объемом 1-2 мл. Образовавшуюся смесь нагревают до кипения. Раствор окрашивается в желтый цвет.

### **3. Реакция с $KMnO_4$**

*Ход работы.* К исследуемому раствору соли хрома объемом 0,5 мл добавляют 7-8 капель 2н раствора серной кислоты 0,1 н раствор перманганата калия объемом 2 мл и нагревают смесь 4-5 мин. В присутствии соли хрома раствор окрашивается в оранжевый цвет.

## **Вопросы для контроля и самопроверки**

1. Как практически выполняют пробу на полноту осаждения того или иного катиона?
2. Какие катионы относят к четвертой аналитической группы и чем они отличаются от катионов других аналитических групп?
3. Напишите уравнения электролитической диссоциации гидроксидов цинка и алюминия.
4. Какие окислительно-восстановительные реакции используют для выявления катионов хрома? Напишите их в ионном виде.
5. К какому типу комплексных соединений относят "ализариновый лак", и какое строение этого комплекса?
6. Какой реагент следует использовать, чтобы растворить осадки:
  - а) хлорида свинца;
  - б) иодида ртути;
  - в) сульфида серебра;

г) сульфата бария.

## ЗАНЯТИЕ № 11

### Изучение реакций катионов V и VI аналитической группы V АНАЛИТИЧЕСКАЯ ГРУППА КАТИОНОВ

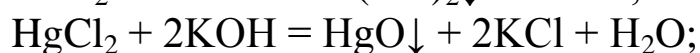
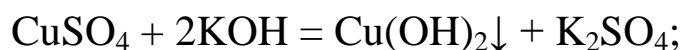
#### *Общая характеристика*

1. К пятой аналитической группе катионов относятся  $\text{Fe}^{2+}$ ,  $\text{Fe}^{3+}$ ,  $\text{Mg}^{2+}$ ,  $\text{Mn}^{2+}$ ,  $\text{Bi}^{3+}$ ,  $\text{Sb(III)}$ ,  $\text{Sb(V)}$ .
2. Катионы пятой аналитической группы  $\text{Fe}^{2+}$ ,  $\text{Fe}^{3+}$ ,  $\text{Mg}^{2+}$ ,  $\text{Mn}^{2+}$ ,  $\text{Bi}^{3+}$  взаимодействуют со щелочами с образованием аморфных осадков гидроксидов,  $\text{Sb(III)}$ ,  $\text{Sb(V)}$  - осадки соответствующих кислот. Все осадки, кроме  $\text{Fe(OH)}_2$  и  $\text{Fe(OH)}_3$ , белого цвета. Осадок  $\text{Fe(OH)}_3$  имеет красно-бурую окраску,  $\text{Fe(OH)}_2$  - бледно-зеленый. Осадки  $\text{Fe(OH)}_2$ ,  $\text{Fe(OH)}_3$ ,  $\text{Mn(OH)}_2$ ,  $\text{Mg(OH)}_2$ ,  $\text{Bi(OH)}_3$  нерастворимы в избытке  $\text{NaOH}$ . Свеже осажденные  $\text{HSbO}_2$  и  $\text{HSbO}_3$  хорошо растворяются в избытке  $\text{NaOH}$ . Все осадки хорошо растворяются в соляной кислоте, в азотной растворяются все, за исключением  $\text{HSbO}_2$  и  $\text{HSbO}_3$ . Осадки  $\text{Fe(OH)}_2$  и  $\text{Mn(OH)}_2$  окисляются кислородом воздуха и приобретают со временем бурую окраску.
3. Групповым реактивом на катионы служит избыток  $\text{NH}_4\text{OH}$ . Аммоний гидроксид с катионами пятой аналитической группы взаимодействует аналогично  $\text{NaOH}$  и образует с ними такие же осадки гидроксидов. Осадки  $\text{Fe(OH)}_3$ ,  $\text{Bi(OH)}_3$ ,  $\text{HSbO}_2$  и  $\text{HSbO}_3$  не растворяются в избытке  $\text{NH}_4\text{OH}$ .  $\text{Mn(OH)}_2$ ,  $\text{Mg(OH)}_2$  и  $\text{Fe(OH)}_2$  раствором  $\text{NH}_4\text{OH}$  осаждаются не полностью; в присутствии солей аммония растворимость этих осадков значительно повышается.

### VI АНАЛИТИЧЕСКАЯ ГРУППА КАТИОНОВ

#### *Общая характеристика*

1. К катионам шестой аналитической группы относятся  $\text{Cu}^{2+}$ ,  $\text{Co}^{2+}$ ,  $\text{Ni}^{2+}$ ,  $\text{Hg}^{2+}$ ,  $\text{Cd}^{2+}$ .
2. Едкие щелочи  $\text{KOH}$ ,  $\text{NaOH}$  с катионами  $\text{Cu}^{2+}$ ,  $\text{Cd}^{2+}$ ,  $\text{Ni}^{2+}$  образуют аморфные осадки гидроксидов, с катионом  $\text{Hg}^{2+}$  - оксид, с катионом  $\text{Co}^{2+}$  - основные соли:



Все эти осадки растворяются в минеральных кислотах и в

избытке аммиака с образованием комплексных аммиакатов, соединения ртути (II) растворяются в концентрированном растворе аммиака только в присутствии аммоний хлорида.

3. Групповым реактивом на эти катионы служит избыток  $\text{NH}_4\text{OH}$ . Аммоний гидроксид в небольшом количестве с катионами шестой аналитической группы взаимодействует аналогично  $\text{NaOH}$  и образует с ними такие же осадки гидроксидов. При действии избытка  $\text{NH}_4\text{OH}$  осадки растворяются с образованием комплексных аммиакатов, соединения ртути (II) растворяются в концентрированном растворе аммиака только в присутствии аммоний хлорида.

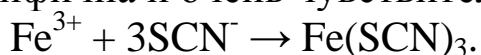
## ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

### V аналитическая группа катионов

#### Реакции катиона $\text{Fe}^{3+}$

##### *1. Реакция с тиоцианатом (роданидом) аммония.*

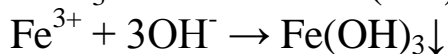
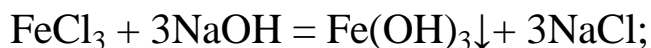
Роданиды с солями трехвалентного железа образуют растворимые комплексы кроваво-красного цвета. Это реакция специфична и очень чувствительная.



*Ход работы.* К нескольким каплям исследуемого раствора железа добавить 2-3 капли роданида аммония. Наблюдать изменение окраски. Написать уравнение реакции в молекулярном и ионных видах.

##### *2. Реакция со щелочами.*

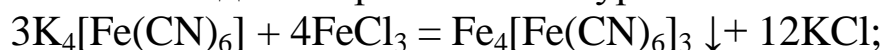
Едкие щелочи и аммиак с  $\text{Fe}^{3+}$  образуют гидроксид красно-бурого цвета:



*Ход работы.* К нескольким каплям исследуемого раствора добавить 2-3 капли щелочи ( $\text{NaOH}$ ,  $\text{KOH}$ ). Наблюдают за образованием осадка. Изучить отношение осадка к сильным кислотам и щелочам.

##### *3. Реакция с желтой кровяной солью ( $\text{K}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6]$ )*

Гексацианоферрат-II калия с ионом  $\text{Fe}^{3+}$  в кислой среде образует темно-синий осадок «берлинской лазури»:



*Ход работы.* К 4-5 каплям исследуемого раствора  $\text{FeCl}_3$  добавить 2-3 капли  $\text{HCl}$  и 3-4 капли реактива ( $\text{K}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6]$ ).

Наблюдают за образованием осадка "берлинской лазури". Запишите уравнения в полном и сокращенном ионном виде.

### Реакции катиона $\text{Fe}^{2+}$

#### 1. Реакция со щелочами.

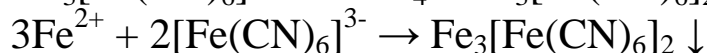
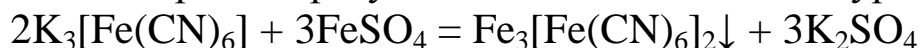
Со щелочами  $\text{Fe}^{2+}$  образует осадок грязно-зеленого цвета, который окисляясь постепенно буреет, образуя  $\text{Fe}(\text{OH})_3 \downarrow$



*Ход работы.* К нескольким каплям исследуемого раствора добавить 2-3 капли щелочи ( $\text{NaOH}$ ,  $\text{KOH}$ ). Наблюдают за образованием осадка. Изучить отношение осадка к сильным кислотам и щелочам.

#### 2. Реакция с красной кровяной солью ( $\text{K}_3[\text{Fe}(\text{CN})_6]$ )

Гексацианоферрат-III калия с ионом  $\text{Fe}^{2+}$  в нейтральной или слабнокислой среде образует темно-синий осадок "турнбулевой сини".



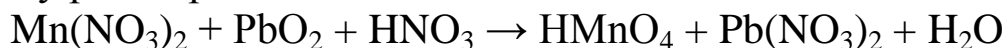
*Ход работы.* К 3-4 каплям раствора соли двухвалентного железа добавить 2 - 3 капли  $\text{HCl}$  (до приостановления гидролиза) и 2-3 капли реактива ( $\text{K}_3[\text{Fe}(\text{CN})_6]$ ). Наблюдают за образованием осадка "турнбулевой сини".

### Реакции катиона марганца $\text{Mn}^{2+}$

#### 1. Реакция с сильными окислителями.

Сильные окислители  $\text{PbO}_2$  в  $\text{HNO}_3$  (1:1) после кипячения окисляют  $\text{Mn}^{2+}$  до  $\text{MnO}_4^-$  фиолетового цвета. Ионы хлора ( $\text{Cl}^-$ ) и другие восстановители мешают проведению реакции.

*Ход работы.* В пробирку помещают несколько  $\text{PbO}_2$ , добавляют 2-3 мл  $\text{HNO}_3$  (1:1), смесь нагревают до кипения и сразу же добавляют 1 каплю (не более) исследуемого раствора соли марганца и еще раз нагревают до кипения. После отстаивания наблюдается малиновую окраску раствора.



(Разобрать реакцию как окислительно-восстановительную и расставить коэффициенты).

#### 2. Реакция с красной кровяной солью ( $\text{K}_3[\text{Fe}(\text{CN})_6]$ ).

Гексацианоферрат (III) калия  $\text{K}_3[\text{Fe}(\text{CN})_6]$  с ионом  $\text{Mn}^{2+}$  образует бурый осадок, растворимый в соляной кислоте.

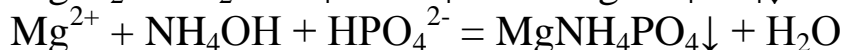
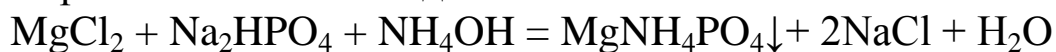
*Ход работы.* К 3-4 каплям раствора соли  $\text{Mn}^{2+}$  добавить 2 - 3

капли реактива ( $K_3[Fe(CN)_6]$ ). Наблюдать за образованием бурого осадка. (Написать уравн. реакции в молекулярном и ионных видах).

### Реакции катиона магния $Mg^{2+}$

#### 1. Реакция с гидрофосфатом натрия.

С гидрофосфатом натрия в присутствии гидроксида аммония и хлорида аммония в нейтральной или слабощелочной среде образуется белый кристаллический осадок:



*Ход работы.* К 5 каплям раствора соли магния добавить 2 капли раствора  $NH_4Cl$  и 4 капли раствора  $Na_2HPO_4$ , а затем  $NH_4OH$  до появления устойчивого запаха аммиака. Наблюдайте образование осадка.

#### 2. Реакция с магнезоном-I (п-нитробензол-азорезорцин).

Щелочной раствор магнезона-I с ионами магния образует коллоидный раствор или осадок, который окрашивается в голубой цвет, в результате адсорбции реактива на поверхности гидроксида магния. Исследуемый раствор должен иметь щелочную среду. Чувствительность реакции 0,5 мг  $Mg^{2+}$ .

*Ход работы.* К 5 каплям нейтрального или слабощелочного раствора соли магния добавить 2 капли раствора магнезона. Наблюдайте изменение окраски.

## V и аналитическая группа катионов

### Реакции катиона $Cu^{2+}$

#### 1. Реакция с гидроксидом аммония.

Реагент - гидроксид аммония -  $NH_4OH$  образует с катионом  $Cu^{2+}$  сначала зеленоватый осадок основной соли  $(CuOH)_2SO_4$ :



Осадок растворяется в избытке реагента с образованием темно-синего комплекса  $[Cu(NH_3)_4]SO_4$ . Суммарное уравнение:



*Ход работы.* К раствору  $CuSO_4$  (2-3 капли) добавить 1-2 капли раствора  $NH_4OH$ . Что наблюдаем? Добавить избыток реагента, записать наблюдения.

#### 2. Реакция с щелочами ( $NaOH$ , $KOH$ ).

Реагент - гидроксид натрия  $NaOH$ , ( $KOH$ ) образует с  $Cu^{2+}$  голубоватый осадок.

*Ход работы.* До 4-5 капель раствора соли меди добавить 6-7 капель раствора NaOH. Записать уравнения реакций.

### **3. Восстановление иона $Cu^{2+}$ до свободной меди.**

*Ход работы.* В раствор  $CuSO_4$  поместить несколько кусочков железа (гвоздь, скрепка). Железо быстро покрывается бурым налетом свободной меди. Записать уравнение реакции.

### **4. Реакция с желтой кровяной солью ( $K_4[Fe(CN)_6]$ )**

Реагент  $K_4[Fe(CN)_6]$  с ионами меди образует красно-бурый осадок, растворимый в щелочах и  $NH_4OH$  (написать уравнение реакции между солью меди и гексацианоферратом(II)калия).

*Ход работы.* К 3-4 каплям раствора соли меди добавить такой же объем  $K_4[Fe(CN)_6]$ . Наблюдают за образованием осадка. (Написать уравнение реакции в молекулярном и ионном виде).

Испытать растворимость осадка в кислотах и растворе аммоний гидроксида.

### **5. Реакция окрашивания пламени.**

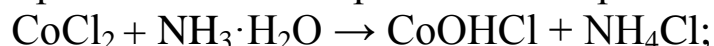
Летучие соли меди окрашивают бесцветное пламя в зеленый цвет.

*Ход работы.* На нихромовую очищенную проволоку набрать исследуемой соли меди и внести в пламя спиртовки. Наблюдать окраску пламени.

## **Реакции катионов кобальта $Co^{2+}$**

### **1. Действие группового реактива ( $NH_4OH$ ).**

Раствор аммоний гидроксида осаждает из растворов солей кобальта (II) синий осадок основной соли  $CoOHCl$ , который растворяется в избытке реактива с образованием кобальт аммиаката:

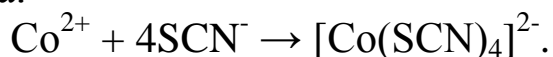


Образованное соединение неустойчиво и под действием кислорода постепенно переходит в хлоропентааминокобальт(II) хлорид  $[Co(NH_3)_5Cl]Cl_2$  вишнево-красного цвета.

*Ход работы.* К 3-4 каплям раствора соли кобальта (II) добавляют такое же количество раствора аммоний гидроксида. Наблюдают образование синего осадка, который растворяется при добавлении к нему избытка реактива.

### **2. Реакция с аммоний тиоцианатом.**

Аммоний тиоцианат (роданид)  $\text{NH}_4\text{SCN}$  образует с ионами кобальта (II) комплексный тетратиоцианокобальтат(II)-ион синего цвета:



Чувствительность этой реакции 0,5 мкг, но ионы  $\text{Cu}^{2+}$  и  $\text{Fe}^{3+}$  препятствуют определению.

*Ход работы.* К 2-3 каплям раствора соли кобальта (II) добавляют такое же количество раствора реактива  $\text{NH}_4\text{SCN}$ , 1 мл амилового спирта и смесь хорошо перемешивают. Наблюдают окраску верхнего слоя спирта в сине-голубой цвет.

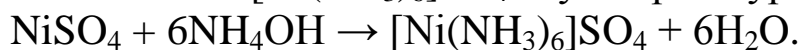
## Реакции катиона $\text{Ni}^{2+}$

### 1. Реакция с гидроксидом аммония.

Реагент - гидроксид аммония -  $\text{NH}_4\text{OH}$  образует с катионом  $\text{Ni}^{2+}$  сначала светло-зеленый осадок гидроксида  $\text{Ni}(\text{OH})_2$ :



Осадок растворяется в избытке реагента с образованием ярко-синего комплекса  $[\text{Ni}(\text{NH}_3)_6]\text{SO}_4$ . Суммарное уравнение:



*Ход работы.* К раствору  $\text{NiSO}_4$  (2-3 капли) добавить 1-2 капли раствора  $\text{NH}_4\text{OH}$ . Что наблюдаем? Добавить избыток реагента, записать наблюдения.

### 2. Реакция с диметилглиоксимом ( $\text{H}_2\text{Dm}$ ).

Диметилглиоксим образует с катионами  $\text{Ni}^{2+}$  ярко розовый осадок, растворимый в минеральных кислотах и щелочах, однако плохо растворим в  $\text{NH}_4\text{OH}$ .

*Ход работы.* На полоску фильтровальной бумаги нанести 1 каплю раствора соли  $\text{Ni}^{2+}$ , 2 капли раствора  $\text{NH}_4\text{OH}$  и 2-3 капли раствора  $\text{H}_2\text{Dm}$ . Появляется красное окрашивание.

## Вопросы для контроля и самопроверки

1. Какие степени окисления проявляет Железо в своих соединениях? Какая степень окисления наиболее характерна для Железа?
2. Какие катионы входят в состав пятой аналитической группы? Что является групповым реагентом на катионы?
3. Какими свойствами характеризуются катионы пятой аналитической группы?
4. Какие вы знаете реакции для открытия ионов  $\text{Fe}^{2+}$ ?
5. Какие вы знаете реакции для открытия ионов  $\text{Fe}^{3+}$ ?



6. Какие вы знаете реакции для открытия ионов  $Mn^{2+}$ ?
7. Какие вы знаете реакции для открытия ионов  $Mg^{2+}$ ?
8. Какие вы знаете реакции для открытия ионов  $Bi^{3+}$ ?
9. Действием которых реактивов можно окислить ион  $Mn^{2+}$  в ион  $MnO_4^-$ ? Какие условия надо соблюдать при выполнении реакции?
10. Какие катионы пятой группы имеют переменную степень окисления?
11. С какой целью может быть проведена реакция гидролиза солей висмута в ходе анализа?
12. Как выделить Магний с осадка гидроксидов катионов пятой группы?
13. С какой целью в ходе анализа добавляют перекись водорода?
14. Какие соединения катионов пятой группы применяют в медицине, агрохимии, биологии?
15. Какие катионы относятся к шестой аналитической группе? Что является групповым реагентом этой группы? Напишите уравнения реакций взаимодействия едких щелочей с катионами  $Cu^{2+}$ ,  $Cd^{2+}$ ,  $Ni^{2+}$ ,  $Hg^{2+}$ ,  $Co^{2+}$ .
16. Напишите уравнения реакций взаимодействия солей меди(II) с сероводородом, сульфидом аммония, аммоний гидроксидом, едкой щелочью, йодидом калия.
17. Напишите уравнения диссоциации таких комплексных соединений:  $[Cu(NH_3)_4](OH)_2$ ,  $(NH_4)_2[Co(SCN)_4]$ ,  $[Cu(NH_3)_4]SO_4$ . Назвать эти соединения.
18. Напишите уравнения реакции взаимодействия солей кобальта(II) с тиоцианатом аммония, едкой щелочью, гидроксидом аммония. Определение соединений кобальта сухим способом (образование жемчуга).
19. Напишите уравнения реакции взаимодействия солей никеля(II) с сульфидом аммония, едкой щелочью, аммиаком, реактивом Чугуева (диметилглиоксимом).
20. На раствор катионов шестой группы подействовали концентрированным раствором аммиака. О присутствии или отсутствии которого катиона можно судить по цвету полученного раствора?
21. С какой целью при проведении реакции обнаружения ионов  $Co^{2+}$  тиоцианатом аммония применяют органические вещества?
22. Как можно обнаружить ионы  $Ni^{2+}$  с помощью диметилглиоксима в присутствии ионов  $Fe^{2+}$ ?

## ЗАНЯТИЕ № 12

### Анализ смеси катионов IV - VI аналитических групп

Исследуемый раствор может быть прозрачным, а может содержать осадок (в зависимости от кислотности среды).

Если раствор задачи содержит осадок, то для выявления всех катионов берут раствор вместе с осадком.

#### Дробные реакции

**Выявление  $Fe^{2+}$ .** Эту реакцию проводят в первую очередь, поскольку  $Fe^{2+}$  легко окисляется кислородом воздуха до  $Fe^{3+}$ .

До 0,5 мл раствора задачи добавить несколько капель HCl и 1 мл раствора  $K_3[Fe(CN)_6]$ . Появление темно-синего осадка указывает на наличие  $Fe^{2+}$ .

**Выявление  $Mn^{2+}$ .** До 1-2 капель раствора задачи добавить 5-6 мл  $HNO_3$  и небольшую щепотку сухого бисмутата натрия  $NaBiO_3$ . Появление розово-фиолетовой окраски свидетельствует о наличии  $Mn^{2+}$  в растворе.

**Выявление  $Hg^{2+}$ .** К 1 мл раствора задачи добавить 0,5 мл  $HNO_3$ . В раствор внести медную пластинку и через 1-2 минуты промыть ее проточной водой и вытереть насухо фильтровальной бумагой (после этого хорошо вымыть руки!). Появление на пластинке блестящего пятна свидетельствует о наличии ионов ртути в растворе.

**Выявление As(III, V).** К 1 мл раствора задачи добавить 10-12 капель концентрированной  $HNO_3$ . Смесь в пробирке прокипятить в течение 1-2 минут (осторожно!). После этого добавить 5-6 капель молибденовой жидкости, нагреть до кипения и оставить на 5-10 минут. Образование ярко-желтого осадка указывает на наличие мышьяка в растворе.

**Выявление  $Fe^{3+}$ .** До 0,5 мл раствора задачи добавить несколько капель  $HNO_3$  и 1 мл роданида аммония  $NH_4SCN$  или калия  $KSCN$ . Окрашивание раствора в насыщенно-красный цвет свидетельствует о наличии  $Fe^{3+}$ .

**Выявление  $Al^{3+}$ .** См. капельный вариант реакции алюминия с ализарином (стр. 58). Результат нельзя считать достоверным, необходима проверка при систематическом ходе анализа.

**Выявление Sn (II, IV).** К 2 мл раствора задачи добавить 3-4 капли концентрированной HCl и железную стружку, прокипятить смесь в течение 1-2 минут. После охлаждения смеси добавить

щелочной раствор диметилглиоксима  $\text{H}_2\text{Dm}$  до щелочной реакции среды (проверить лакмусовой бумажкой) и затем еще 1 мл. Добавить  $\text{HCl}$  до кислой реакции среды (проверить лакмусовой бумажкой). Затем добавить 1 мл бутилового (или изобутилового) спирта и взболтать содержимое пробирки. В присутствии олова органический слой (верхний) приобретает красный цвет. Для сравнения провести "слепой" опыт.

**Выявление  $\text{Cu}^{2+}$ .** До 0,5 мл раствора задачи добавить 2-3 капли  $\text{HCl}$  и 10-12 капель раствора  $\text{K}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6]$ . Смесь оставить на 2-3 минуты. Образование красно-бурого осадка свидетельствует о наличии  $\text{Cu}^{2+}$  в растворе. Результат нельзя считать достоверным, необходима проверка при систематическом ходе анализа.

**Выявление  $\text{Sb}$  (III, V).** До 1-2 мл раствора задачи добавить 1-2 капли концентрированной  $\text{HCl}$  и 3-4 капли раствора  $\text{SnCl}_2$ . После этого добавлять каплями (!) 10% -ный раствор нитрита натрия  $\text{NaNO}_2$ , пока не исчезнет буроватая окраска, которая сначала образуется, и еще 1-2 капли. Раствор оставить на 2-3 минуты, а затем, чтобы избавиться от остатка  $\text{NaNO}_2$ , добавляют к нему небольшими порциями сухую мочевины  $\text{CO}(\text{NH}_2)_2$ , пока раствор не перестанет пениться. Смесь разбавляют водой до 5-6 мл, добавляют 2-3 капли 0,2% -ного раствора метилового фиолетового и 1 мл толуола. Смесь перемешивают. В присутствии сурьмы органический слой (верхний) приобретает синий цвет. Для сравнения провести "слепой" опыт.

**Выявление  $\text{Ni}^{2+}$ :**

а) на полоску фильтровальной бумаги нанести 1 каплю раствора задачи, 2 капли насыщенного раствора фосфата аммония  $(\text{NH}_4)_3\text{PO}_4$  (для связывания ионов, которые мешают) и на периферию пятна нанести 1-2 капли спиртового раствора диметилглиоксима. В присутствии  $\text{Ni}^{2+}$  появляется розовая окраска;

б) до 0,5 мл раствора задачи добавить 2-3 мл раствора  $(\text{NH}_4)_3\text{PO}_4$  и 2-3 капли раствора  $\text{NH}_4\text{OH}$ , хорошо перемешать стеклянной палочкой, а затем осторожно (!) по стенке пробирки добавить 1-1,5 мл спиртового раствора диметилглиоксима (не перемешивать!). Образование в верхней части смеси ярко-розового осадка свидетельствует о наличии  $\text{Ni}^{2+}$  в растворе.

**Выявление  $\text{Co}^{2+}$ :**

а) до 0,5 мл раствора задачи добавить такое же количество по объему тиомочевины и немного  $\text{NH}_4\text{F}$ . Смесь в пробирке встряхивать 1-2 минуты, дать отстояться, а затем осторожно по стенке пробирки добавить 10-15 капель роданида аммония  $\text{NH}_4\text{SCN}$  в амиловом спирте

(не перемешивать!). В присутствии  $\text{Co}^{2+}$  слой амилового спирта приобретает синий цвет;

б) на полоску фильтровальной бумаги нанести 1 каплю раствора задачи, 2 капли насыщенного раствора фосфата аммония  $(\text{NH}_4)_3\text{PO}_4$  (для связывания ионов, которые мешают) и на периферию пятна нанести 1-2 капли раствора  $\alpha$ -нитрозо- $\beta$ -нафтола. В присутствии  $\text{Co}^{2+}$  появляется красная окраска.

**Отделение и обнаружение  $\text{Zn}^{2+}$ ,  $\text{Cr}^{3+}$ ,  $\text{Al}^{3+}$ .** К 1 мл раствора задачи добавить 5-6 мл раствора  $\text{NaOH}$  и смесь хорошо перемешать стеклянной палочкой. Далее добавлять (каплями!) 10-12 капель перекиси водорода  $\text{H}_2\text{O}_2$ , пока не прекратится бурная реакция. После этого смесь снова перемешать и нагревать 1 минуту. Добавление  $\text{H}_2\text{O}_2$  и нагрев повторить еще 2-3 раза, осадок  $\text{Fe}(\text{OH})_3$ ,  $\text{MnO}(\text{OH})_2$ ,  $\text{Mg}(\text{OH})_2$ ,  $\text{Bi}(\text{OH})_3$ ,  $\text{Cu}(\text{OH})_2$ ,  $\text{HgO}$ ,  $\text{Ni}(\text{OH})_2$ ,  $\text{Co}(\text{OH})_3$  отфильтровать и отбросить.

*Фильтрат*  $\text{CrO}_4^{2-}$ ,  $\text{Zn}(\text{OH})_4^{2-}$ ,  $\text{Al}(\text{OH})_4^-$ ,  $\text{Sb}(\text{V})$ ,  $\text{As}(\text{V})$ ,  $\text{Sn}(\text{IV})$  собрать в чистую пробирку, использовать для выявления  $\text{Cr}^{3+}$ ,  $\text{Zn}^{2+}$ ,  $\text{Al}^{3+}$ .

**Выявление  $\text{Cr}^{3+}$ .** На полоску фильтровальной бумаги нанести 1 каплю раствора бензидина и в центр пятна - 1 каплю полученного фильтрата. Появление насыщенно-синей окраски указывает на наличие хрома в растворе.

**Выявление  $\text{Zn}^{2+}$ .** До 1-2 мл фильтрата добавить 3-4 капли раствора сульфида натрия. Появление мути белого цвета свидетельствует о наличии цинка в растворе.

**Выявление  $\text{Al}^{3+}$ .** Для выявления  $\text{Al}^{3+}$  необходимо предварительно удалить из полученного фильтрата сурьму и олово, мешающие выявлению. Для этого в 2-3 мл фильтрата добавить каплями (!)  $\text{HNO}_3$  до кислой реакции среды (проверить лакмусовой бумажкой) и затем еще 5-6 капель. Осадок отфильтровать и отбросить. Фильтрат использовать для выявления  $\text{Al}^{3+}$ .

*Осадок:*  $\text{H}_3\text{SbO}_4$ ,  $\text{H}_2\text{SnO}_3$ .

*Фильтрат:*  $\text{Al}^{3+}$ ,  $\text{Zn}^{2+}$ ,  $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$ ,  $\text{AsO}_4^{3-}$ .

К 2 мл этого фильтрата добавить каплями (!) раствор  $\text{NaOH}$  до щелочной реакции среды (проверить лакмусовой бумажкой) и затем еще 1 мл. К полученному раствору добавить сухой  $\text{NH}_4\text{Cl}$  до насыщения. Содержимое пробирки немного подогреть. Образование небольшого белого аморфного осадка свидетельствует о наличии  $\text{Al}^{3+}$ .

**Отделение и обнаружение  $\text{Mg}^{2+}$ ,  $\text{Bi}^{3+}$ ,  $\text{Cu}^{2+}$ .** До 1-2 мл раствора задачи добавить 3-4 мл концентрированного раствора  $\text{NH}_4\text{OH}$  и смесь

хорошо перемешать палочкой. Далее по капле (!) добавить 10-12 капель перекиси водорода  $\text{H}_2\text{O}_2$ , пока не прекратится бурная реакция. Смесь перемешать палочкой и нагревать 1 минуту. Добавление  $\text{H}_2\text{O}_2$  и нагрев повторить еще 2-3 раза.

*Осадок:*  $\text{Mg}(\text{OH})_2$ ,  $\text{Bi}(\text{OH})_3$ ,  $\text{Fe}(\text{OH})_3$ ,  $\text{Al}(\text{OH})_3$ ,  $\text{MnO}(\text{OH})_2$ ,  $\text{NH}_2\text{HgCl}$ ,  $\text{H}_2\text{SbO}_4$ ,  $\text{H}_2\text{SnO}_3$  отфильтровать и использовать для обнаружения  $\text{Mg}^{2+}$  и  $\text{Bi}^{3+}$ .

*Фильтрат:*  $[\text{Cu}(\text{NH}_3)_4]^{2+}$ ,  $[\text{Zn}(\text{NH}_3)_4]^{2+}$ ,  $[\text{Ni}(\text{NH}_3)_6]^{2+}$ ,  $[\text{Co}(\text{NH}_3)_6]^{3+}$ ,  $\text{AsO}_4^{3-}$ ,  $\text{CrO}_4^{2-}$  собрать в чистую пробирку и использовать для обнаружения  $\text{Cu}^{2+}$ .

**Выявление  $\text{Mg}^{2+}$ .** Осадок на фильтре промыть трижды дистиллированной водой. Воронку с осадком поместить над чистой пробиркой, осадок на фильтре обработать 3-4 мл насыщенного раствора  $\text{NH}_4\text{Cl}$  (приготовить в отдельной пробирке). К полученному прозрачному и бесцветному раствору добавить 1-2 капли раствора  $\text{NH}_4\text{OH}$  и затем 3-4 капли раствора гидрофосфата натрия  $\text{Na}_2\text{HPO}_4$ . Появление белого осадка свидетельствует о наличии магния.

**Выявление  $\text{Bi}^{3+}$ .** Часть осадка, который остался на фильтре, перенести с помощью стеклянной палочки в чистую пробирку и растворить в небольшом количестве  $\text{HCl}$  (добавлять каплями!). В полученном растворе проверить наличие  $\text{Bi}^{3+}$ :

а) до 0,5 мл раствора добавить 3-4 капли раствора  $\text{SnCl}_2$  для восстановления  $\text{Fe}^{3+}$  до  $\text{Fe}^{2+}$ , затем по капле (!) добавить 5-6 капель раствора йодида калия  $\text{KI}$ . Появление черного осадка, который растворяется в избытке  $\text{KI}$  с образованием оранжевой растворимого комплексного соединения  $\text{KBiI}_4$ , свидетельствует о наличии  $\text{Bi}^{3+}$ ;

б) до 0,5 мл раствора добавить 4-5 капель раствора тартрата натрия  $\text{Na}_2\text{C}_4\text{H}_4\text{O}_6$  и щепотку сухой тиомочевины  $\text{SC}(\text{NH}_2)_2$ . Появление красно-оранжевого цвета свидетельствует о наличии  $\text{Bi}^{3+}$ .

**Выявление  $\text{Cu}^{2+}$ .** На стеклянную пластинку поместить 1-2 капли подкисленного фильтрата и несколько капель раствора  $\text{K}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6]$ . Дать смеси постоять 2-3 минуты. Образование красно-бурого осадка свидетельствует о наличии меди.

### Вопросы для контроля и самопроверки

1. Какой реагент следует использовать, чтобы выявить:

- а) ионы  $\text{Zn}^{2+}$  в присутствии  $\text{Al}^{3+}$ ;
- б) ионы  $\text{Ni}^{2+}$  в присутствии  $\text{Cu}^{2+}$ ,  $\text{Co}^{2+}$ ,  $\text{Hg}^{2+}$ ;
- в)  $\text{Hg}^{2+}$  в присутствии  $\text{Co}^{2+}$  и  $\text{Ni}^{2+}$ ;
- г)  $\text{Cu}^{2+}$  в присутствии  $\text{Fe}^{3+}$ ;

- д)  $\text{Fe}^{3+}$  в присутствии других катионов V аналитической группы;
- е)  $\text{Hg}^{2+}$  в присутствии других катионов IV, V и VI аналитических групп;
- е)  $\text{Mn}^{2+}$  в присутствии других катионов IV, V и VI аналитических групп?
2. Какой реагент следует использовать, чтобы отделить:
- а) ионы  $\text{Zn}^{2+}$  от  $\text{Al}^{3+}$ ;
- б) ионы  $\text{Cr}^{3+}$  от  $\text{Zn}^{2+}$ ;
- в)  $\text{Zn}^{2+}$  от  $\text{Hg}^{2+}$  и  $\text{Cu}^{2+}$ ?
3. Какой реагент следует использовать, чтобы:
- а) отделить  $\text{Mg}^{2+}$  из смеси осадков  $\text{Mg}(\text{OH})_2$ ,  $\text{Fe}(\text{OH})_3$ ,  $\text{MnO}(\text{OH})_2$ ;
- б) растворить осадок  $\text{Cr}(\text{OH})_3$ ;
- в) растворить осадок  $\text{Ni}(\text{OH})_2$ ;
- г) растворить осадок  $\text{NH}_2\text{HgO}$ ;
- д) не растворился осадок  $\text{ZnS}$ ;
- е) не растворился осадок  $\text{Cu}_2[\text{Fe}(\text{CN})_6]$  ?
4. Какой реагент следует использовать, чтобы выявить:
- а)  $\text{Cu}^{2+}$  в присутствии других катионов V и аналитической группы;
- б)  $\text{Sn}(\text{II}, \text{IV})$  в присутствии других катионов IV, V и VI аналитических групп;
- в)  $\text{Bi}^{3+}$  в присутствии других катионов IV, V и VI аналитических групп;
- г)  $\text{As} (\text{III}, \text{V})$  в присутствии других катионов IV, V и VI аналитических групп?

## ЗАНЯТИЕ № 13

### Анионы. Анализ сухой соли

#### **АНИОНЫ**

#### *Общая характеристика*

Общепринятой классификации анионов на группы нет. Согласно растворимости бариевых и серебряных солей анионы делят на 3 группы.

№ групп	Анионы	Групповой реагент	Растворимость солей
1	$\text{SO}_4^{2-}$ , $\text{CO}_3^{2-}$ , $\text{PO}_4^{3-}$	$\text{BaCl}_2$ или $\text{Ba}(\text{NO}_3)_2$	Соли бария нерастворимые
2	$\text{Cl}^-$ , $\text{Br}^-$ , $\text{I}^-$	$\text{AgNO}_3$	Соли серебра нерастворимые

3	$\text{NO}_3^-$ , $\text{NO}_2^-$ , $\text{CH}_3\text{COO}^-$	Отсутствует	Большинство солей, в том числе бария и серебра растворимые
---	--	-------------	--

В большинстве случаев анионы не мешают открытию друг друга и в смеси их можно открывать дробным методом.

Групповым реактивом первой группы является  $\text{BaCl}_2$ , второй -  $\text{AgNO}_3$ , а группового реактива на третью группу нет.

Групповые реактивы практически служат не для отделения одной группы от другой, а для предварительного определения.

## ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

### I группа анионов

Групповым реактивом на первую группу является  $\text{BaCl}_2$ .

#### Реакции аниона $\text{SO}_4^{2-}$

##### 1. Реакция с групповым реактивом $\text{BaCl}_2$ .

Групповой реактив  $\text{BaCl}_2$  осаждает анионы первой группы, в том числе и ион  $\text{SO}_4^{2-}$  в нейтральной или слабощелочной среде.

*Ход работы.* К 3-4 каплям раствора натрия сульфата добавить такое же количество  $\text{BaCl}_2$ . Наблюдайте за изменениями. Написать уравнение реакции в молекулярном и ионном виде.

#### Реакции аниона $\text{CO}_3^{2-}$

##### 1. Реакция с кислотами.

Уксусная кислота и минеральные кислоты выделяют из растворов, содержащих ионы  $\text{CO}_3^{2-}$ , углекислый газ:



*Ход работы.* К 1 мл. раствора натрий карбоната добавить (по одной) 3-4 капли  $\text{HCl}$ . Наблюдайте выделение мелких пузырьков газа при встряхивании. Выявлению  $\text{CO}_3^{2-}$  мешают  $\text{SO}_3^{2-}$ ,  $\text{S}^{2-}$ ,  $\text{NO}_2^-$ .

##### 2. Реакция с $\text{BaCl}_2$ .

Хлорид бария с  $\text{CO}_3^{2-}$  дает белый осадок -  $\text{BaCO}_3$ . Осадок растворим в минеральных и уксусной кислотах.

*Ход работы.* К 3-4 каплям раствора натрий карбоната добавить такое же количество  $\text{BaCl}_2$ . Наблюдайте за образованием осадка.

Определите растворимость осадка в кислотах. Написать уравнение реакции в молекулярном и ионном виде.

### **3. Реакция с нитратом серебра.**

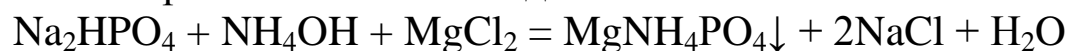
Аргентум нитрат осаждает карбонат ионы из растворов в виде белого осадка аргентум карбоната. Осадок легко растворяется в азотной кислоте с выделением углекислого газа.

*Ход работы.* К 5 каплям раствора натрий карбоната добавить такое же количество  $\text{AgNO}_3$ . Полученный осадок разделить на две пробирки и испробовать на растворимость в разбавленной азотной кислоте и растворе аммиака. Написать уравнение реакции в молекулярном и ионном виде.

## **Реакции фосфат-иона $\text{PO}_4^{3-}$**

### **1. Реакция с магниальной смесью.**

Соли магния в присутствии  $\text{NH}_4\text{OH}$  и  $\text{NH}_4\text{Cl}$  с ионом  $\text{PO}_4^{3-}$  - дают белый кристаллический осадок:



*Ход работы.* К 3 каплям раствора магний хлорида добавляют 2 капли 2М раствора аммиака, 4 капли раствора аммоний хлорида и 2 капли раствора аммоний фосфата. Наблюдают выпадение белого осадка. Проверяют растворимость полученного осадка в кислотах. Написать уравнение реакции в молекулярном и ионном виде.

### **2. Реакция с молибденовой жидкостью.**

Молибденовая жидкость (смесь молибдата аммония  $(\text{NH}_4)_2\text{MoO}_4$  и  $\text{HNO}_3$ ) осаждает фосфат ионы в виде желтого кристаллического осадка аммоний фосформолибдата.

*Ход работы.* К 1 мл нагретой молибденовой жидкости добавить 2 капли исследуемого раствора - появляется желтое окрашивание или такой же осадок. Написать уравнение реакции в молекулярном и ионном виде.

## **Реакции силикат-иона $\text{SiO}_3^{2-}$**

### **1. Реакция $\text{BaCl}_2$ .**

$\text{BaCl}_2$  с ионом  $\text{SiO}_3^{2-}$  - образует белый осадок, который кислоты разлагают, выделяя студенистый осадок кремниевой кислоты (написать уравнение реакции).

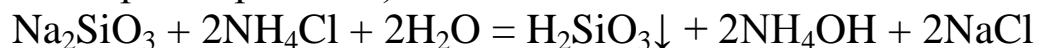
*Ход работы.* К 3-4 каплям раствора  $\text{Na}_2\text{SiO}_3$  добавить такое же количество  $\text{BaCl}_2$  Наблюдайте за выделением осадка кремниевой



кислоты. Написать уравнение реакции в молекулярном и ионном виде.

## **2. Реакция $\text{NH}_4\text{Cl}$ .**

Хлорид аммония выделяет из растворов, содержащих ионы  $\text{SiO}_3^{2-}$  аморфный осадок кремниевой кислоты (реакция лучше проходит при нагревании):



*Ход работы.* К 2 мл раствора, содержащего ионы  $\text{SiO}_3^{2-}$  добавить щепотку сухого  $\text{NH}_4\text{Cl}$ . Смесь слегка нагреть. Появляется желеобразный осадок.

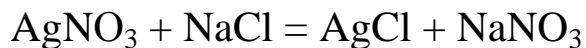
## **Анионы второй группы**

Групповым реактивом на вторую группу является  $\text{AgNO}_3$  в азотной кислоте.

### **Реакции аниона $\text{Cl}^-$**

#### **1. Реакция с $\text{AgNO}_3$ .**

Азотнокислое серебро с хлорид-ионом образует осадок, нерастворимый в кислотах и щелочах, но растворимый в избытке  $\text{NH}_4\text{OH}$ .



*Ход работы.* К 3-4 каплям раствора  $\text{NaCl}$  добавить такое же количество  $\text{AgNO}_3$ . Наблюдайте за выпадением осадка. Испытайте растворимость осадка в  $\text{NH}_4\text{OH}$ . Добавьте концентрированной  $\text{HNO}_3$ . Сделайте выводы. Написать уравнение реакции в молекулярном и ионном виде.

#### **2. Реакция с $\text{KMnO}_4$ .**

Перманганат-ион окисляет  $\text{Cl}^-$  в кислотной среде до свободного хлора, а сам восстанавливается до  $\text{Mn}^{2+}$ .



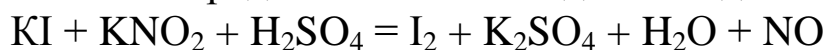
(разобрать реакцию как окислительно-восстановительную)

*Ход работы.* В пробирку наливают немного  $\text{KMnO}_4$ , 6-8 капель раствора  $\text{NaCl}$  и столько же концентрированной  $\text{H}_2\text{SO}_4$ . Смесь осторожно нагревают под тягой. Выделяется хлор, который обнаруживают по посинению йод-крахмальной бумаги над пробиркой. (Чувствуется также запах хлора).

## Реакция аниона I

### 1. Реакция с $KNO_2$ .

В кислой среде KI окисляется до свободного йода:



Хлорид-ион и бромид-ион нитритом калия не окисляются.

*Ход работы.* К 3-4 каплям раствора KI добавить столько же разбавленной  $H_2SO_4$  и 8-10 капель органического растворителя и 3-4 капли раствора  $KNO_2$ . Смесь помешать и наблюдать изменение окраски органического растворителя. Запишите уравнение реакции, разберите ее как окислительно-восстановительную, укажите процессы окисления и восстановления, окислитель и восстановитель.

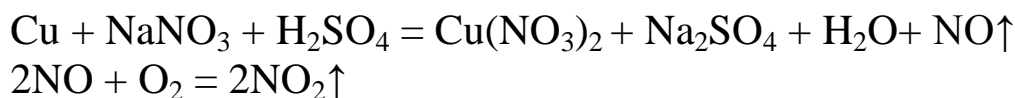
## Третья группа анионов

К третьей группе анионов относятся  $NO_3^-$  и  $NO_2^-$ ,  $CH_3COO^-$ . Группового реактива нет.

## Реакция аниона $NO_3^-$

### 1. Реакция с медью и $H_2SO_4$ .

В сернокислой среде медь восстанавливает  $NO_3^-$  до  $NO\uparrow$ , который на воздухе окисляется до  $NO_2\uparrow$  - бурого цвета с резким запахом.



*Ход работы.* К 4-5 каплям раствора  $NaNO_3$  добавить 5-6 капель концентрированной  $H_2SO_4$  внести кусочек меди и нагреть под тягой. Выделяется бурый газ  $NO_2$ . Запишите уравнение реакции, разберите ее как окислительно-восстановительную, укажите процессы окисления и восстановления, окислитель и восстановитель.

### 2. Реакция с дифениламина.

Дифениламин окисляется ионами  $NO_3^-$ , переходя в темно-синий цвет.

*Ход работы.* На предметное стекло поместить 2-3 капли раствора дифениламина, 3-5 капель концентрированной  $H_2SO_4$  и 2 капли раствора  $NaNO_3$ , появится синяя окраска.

### 3. Реакция с антипирином.

*Ход работы.* К двум каплям раствора нитрата осторожно добавить каплю 5% водного раствора антипирина, 3 капли концентрированной серной кислоты и осторожно перемешать.

Наблюдайте светло-красное окрашивание раствора.

### Реакции аниона $\text{NO}_2^-$

**1. Реакция с KI.** KI в кислой среде окисляется ионами  $\text{NO}_2^-$  до  $\text{I}_2$ , а  $\text{NO}_2^-$  восстанавливается до  $\text{NO}\uparrow$ .

*Ход работы.* К 4-5 каплям раствора  $\text{KNO}_2$  добавить столько же раствора KI и 3-4 капли  $\text{Na}_2\text{SO}_4$ . Выделяется свободный иод, который закрашивает раствор в красный или желтый цвет. Запишите уравнение реакции, разберите ее как окислительно-восстановительную, укажите процессы окисления и восстановления, окислитель и восстановитель.

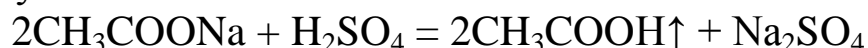
### 2. Реакция с антипирином.

*Ход работы.* К 5 каплям водного раствора антипирина добавить 2 капли раствора нитрита и 1-2 капли концентрированной серной кислоты, перемешать и наблюдать появление ярко-зеленой окраски нитроантипирина.

### Реакции аниона $\text{CH}_3\text{COO}^-$

#### 1. Реакция с $\text{H}_2\text{SO}_4$ .

Серная кислота из сухих уксуснокислых солей выделяет уксусную кислоту, которую можно распознать по характерному запаху:



*Ход работы.* 2-3мл раствора, содержащего ионы  $\text{CH}_3\text{COO}^-$ , внести в фарфоровую чашку и выпарить досуха. К сухому остатку добавить 5-6 капель  $\text{H}_2\text{SO}_4$ . Появление характерного запаха уксусной кислоты свидетельствует о наличии ионов  $\text{CH}_3\text{COO}^-$  в исследуемом растворе.

### Вопросы для контроля и самопроверки

1. Какие анионы относятся к:

- I аналитической группе;
- II аналитической группе;
- III аналитической группе.

2. Укажите групповые реактивы на анионы и условия их использования.

3. Написать уравнения характерных реакций аниона. Указать условия, признаки, тип реакций, мешающие ионы. Охарактеризовать

аналитические признаки полученных соединений (агрегатное состояние, окраску, растворимость в воде, кислотах, щелочах, кислотнo-основные и окислительно-восстановительные свойства).

## ЗАНЯТИЕ № 14

### Анализ смеси анионов I, II и III аналитических групп

**Выявление  $\text{SO}_4^{2-}$ .** До 1-2 мл исследуемого раствора добавить 10 капель  $\text{HCl}$  и 3-4 капли раствора  $\text{BaCl}_2$ . Появление белого осадка свидетельствует о наличии  $\text{SO}_4^{2-}$ .

**Выявление  $\text{S}^{2-}$ .** К 1 мл раствора задачи добавить 2-3 капли  $\text{HCl}$ , 8-10 капель раствора  $\text{Cd}(\text{NO}_3)_2$ . В присутствии  $\text{S}^{2-}$  в растворе появляется желтый осадок.

**Выявление  $\text{SO}_3^{2-}$ .** Если в задаче выявлено ионы  $\text{S}^{2-}$ , то к 1 мл раствора задачи добавить 2 мл раствора  $\text{Sr}(\text{NO}_3)_2$ . Дать смеси постоять 3 минуты. Осадок, содержащий  $\text{SrSO}_3$ , отфильтровать через плотный фильтр, промыть 3-4 раза водой. Воронку с осадком поместить над чистой пробиркой и растворить осадок в 1-2 мл  $\text{HCl}$ . 10-12 капель полученного раствора добавить по капле (!) до 2-3 мл раствора йодной воды. В присутствии  $\text{SO}_3^{2-}$  йодная вода обесцвечивается.

Если в задаче не обнаружено ионов  $\text{S}^{2-}$ , тогда для выявления районов  $\text{SO}_3^{2-}$  до 2-3 мл раствора йодной воды добавить каплями (!) раствор задачи (10-12 капель).

**Выявление  $\text{CO}_3^{2-}$ .** Если в задаче выявлено ионы  $\text{SO}_3^{2-}$  или  $\text{S}^{2-}$ , тогда в 2-3 мл раствора задачи добавить по капле (!) раствор  $\text{I}_2$  до появления светло-желтой окраски, не исчезающей со временем. После этого добавлять по одной (!) 3-4 капли  $\text{HCl}$ . После добавления каждой капли  $\text{HCl}$  пробирку с раствором слегка встряхивают. В присутствии  $\text{CO}_3^{2-}$  наблюдается выделение мелких пузырьков газа.

Если в задаче нет ионов  $\text{SO}_3^{2-}$  и  $\text{S}^{2-}$ , тогда для выявления районов  $\text{CO}_3^{2-}$  до 2-3 мл задачи добавляют по одной (!) 3-4 капли  $\text{HCl}$ .

**Выявление  $\text{SiO}_3^{2-}$ .** К 2-3 мл раствора задачи добавить щепотку сухого  $\text{NH}_4\text{Cl}$ . Смесь подогреть. В присутствии  $\text{SiO}_3^{2-}$  появляется желеобразный осадок.

**Выявление  $\text{PO}_4^{3-}$ .** К 1 мл раствора задачи добавить 8-10 капель концентрированной  $\text{HNO}_3$ . Смесь прокипятить в течение 1 минуты, затем добавить 5-6 мл молибденовой жидкости и оставить на 5 минут. В присутствии  $\text{PO}_4^{3-}$  появляется ярко-желтый осадок. Если в задаче были обнаружены ионы  $\text{SiO}_3^{2-}$ , то, прежде чем добавлять молибденовую жидкость, к ней следует добавить 10-12 капель

раствора или щепотку сухой винной кислоты  $\text{H}_2\text{C}_4\text{H}_4\text{O}_6$ .

**Выявление  $\text{F}^-$ .** 3-4 мл раствора задачи внести в фарфоровую чашку и выпарить досуха. Сухой остаток перенести в пробирку, добавить 3-4 капли концентрированной  $\text{H}_2\text{SO}_4$ . Через 1-2 минуты пробирку сполоснуть водой (осторожно!). В присутствии  $\text{F}^-$  стекло пробирки становится "матовым".

**Выявление  $\text{I}^-$  и  $\text{Br}^-$ .** До 1-2 капель (!) раствора задачи, находящейся в пробирке, добавить 1 мл воды, 2-3 капли  $\text{H}_2\text{SO}_4$  и 1-1,5 мл бензола или толуола. После этого отдельными порциями по 3-5 капель добавлять хлорную воду, при этом после добавления каждой порции пробирку встряхивают. Если в задаче есть ионы  $\text{I}^-$ , то после добавления первых порций хлорной воды верхний слой (бензол) приобретает розово-фиолетовый цвет. Добавление хлорной воды продолжать, пока не исчезнет розово-фиолетовая окраска бензольного слоя. После этого, если в задаче есть также ионы  $\text{Br}^-$ , следующая порция хлорной воды приведет к окраске бензольного слоя в желтый или желто-бурый цвет. Если же в задаче ионов  $\text{I}^-$  нет, а есть только ионы  $\text{Br}^-$ , то желтая или желто-бурая окраска бензольного слоя появляется после добавления уже первых порций хлорной воды.

**Выявление  $\text{Cl}^-$ .** К 2-3 мл раствора задачи добавить 8-10 капель  $\text{HNO}_3$  и 2-3 мл раствора  $\text{AgNO}_3$ . Раствор оставить для отстаивания (или чуть подогреть) и проверить на полноту осаждения, добавляя еще 2-3 капли раствора  $\text{AgNO}_3$ . Осадок отфильтровать, промыть на фильтре 3-4 раза азотной кислотой и использовать для обнаружения ионов  $\text{Cl}^-$ . Фильтрат и промывную жидкость отбросить.

*Осадок:*  $\text{AgI}$ ,  $\text{AgBr}$ ,  $\text{AgCl}$ ,  $\text{Ag}_2\text{S}$ .

Воронку с осадком вставить в чистую пробирку и осадок на фильтре обработать 2-3 мл раствора  $(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$ . К полученному раствору, который должен быть прозрачным и бесцветным, добавить:

а)  $\text{HNO}_3$  до кислой реакции среды (проверить лакмусовой бумажкой). В присутствии  $\text{Cl}^-$  появляется муть белого цвета;

б) 3-4 капли раствора  $\text{KI}$ . Появление бледно-желтого осадка указывает на присутствие хлорид-ионов в растворе.

**Выявление  $\text{NO}_2^-$ .** К 1 мл раствора задачи добавить 5-6 капель раствора  $\text{KI}$ , 1-1,5 мл бензола и 3-5 капель уксусной кислоты  $\text{CH}_3\text{COOH}$ . Смесь перемешать взбалтыванием. В присутствии  $\text{NO}_2^-$  органический слой приобретает розово-фиолетовую окраску.

**Выявление  $\text{NO}_3^-$ .** Если в задаче выявлено ионы  $\text{NO}_2^-$ , то их надо удалить, прежде чем приступать к выявлению  $\text{NO}_3^-$ . Для этого в 2-3 мл раствора задачи добавить щепотку сухого хлорида аммония  $\text{NH}_4\text{Cl}$

или щепотку мочевины  $\text{CO}(\text{NH}_2)_2$ . Раствор прокипятить. Добавление хлорида аммония или мочевины и кипячения раствора повторить 2-3 раза. Одну каплю раствора, не содержащего  $\text{NO}_2^-$ , поместить на стенку пробирки и добавить 2-3 капли раствора дифениламина в концентрированной  $\text{H}_2\text{SO}_4$ . В присутствии  $\text{NO}_3^-$  появится насыщенная синяя окраска.

Если ионы  $\text{NO}_2^-$  в задачи не обнаружены, то для выявления  $\text{NO}_3^-$  одну каплю раствора задачи поместить на стенку пробирки и добавить 2-3 капли раствора дифениламина в концентрированной  $\text{H}_2\text{SO}_4$ .

### **Выявление $\text{CH}_3\text{COO}^-$ .**

а) 2-3 мл раствора задачи внести в фарфоровую чашку и выпарить досуха. К сухому остатку добавить 5-6 капель  $\text{H}_2\text{SO}_4$ . Появление характерного запаха свидетельствует о наличии ионов  $\text{CH}_3\text{COO}^-$ ;

б) до 2-3 мл раствора задачи добавить 3-4 мл раствора  $\text{AgNO}_3$ , оставить смесь на время для отстаивания (или чуть подогреть) и проверить на полноту осаждения, добавив еще 2-3 капли раствора  $\text{AgNO}_3$ . Осадок отфильтровать и отбросить. Фильтрат использовать для выявления  $\text{CH}_3\text{COO}^-$ .

*Осадок:*  $\text{Ag}_2\text{CO}_3$ ,  $\text{Ag}_2\text{SO}_3$ ,  $\text{Ag}_3\text{PO}_4$ ,  $\text{Ag}_2\text{SiO}_3$ ,  $\text{AgI}$ ,  $\text{AgBr}$ ,  $\text{AgCl}$ ,  $\text{Ag}_2\text{S}$ .

*Фильтрат:*  $\text{CH}_3\text{COO}^-$ ,  $\text{NO}_3^-$ ,  $\text{NO}_2^-$ ,  $\text{SO}_4^{2-}$ .

К 1 мл полученного фильтрата добавить 3-4 капли раствора  $\text{FeCl}_3$ , затем 1-2 мл воды и смесь подогреть. В присутствии  $\text{CH}_3\text{COO}^-$  сначала появится темно-красная окраска, а затем, после нагрева, - красно-бурый осадок.

### **Вопросы для контроля и самопроверки**

1. Какие анионы относятся к:

- а) I аналитической группе;
- б) II аналитической группе;
- в) III аналитической группе.

2. Укажите групповые реактивы на анионы и условия их использования.

3. Написать уравнения характерных реакций аниона. Указать условия, признаки, тип реакций, мешающие ионы. Охарактеризовать аналитические признаки полученных соединений (агрегатное состояние, окраску, растворимость в воде, кислотах, щелочах, силу электролита, кислотнo-основные и окислительно-восстановительные

свойства, способность гидролизовать).

4. Предложить схему разделения смеси двух анионов, написать уравнения химических реакций. Указать условия, признаки, тип реакций, мешающие ионы. Охарактеризовать аналитические признаки полученных соединений (агрегатное состояние, окраску, растворимость в воде, кислотах, щелочах, силу электролита, кислотно-основные и окислительно-восстановительные свойства, способность гидролизовать):

а)  $\text{CO}_3^{2-}$  - в присутствии  $\text{SO}_3^{2-}$ ;

б)  $\text{S}^{2-}$  в присутствии  $\text{SiO}_3^{2-}$ ;

в)  $\text{Br}^-$  в присутствии  $\text{I}^-$ ;

г)  $\text{PO}_4^{3-}$  - в присутствии  $\text{SiO}_3^{2-}$ ;

д)  $\text{PO}_4^{3-}$  в присутствии  $\text{I}^-$ ;

е)  $\text{Cl}^-$  в присутствии  $\text{Br}^-$  и  $\text{I}^-$ ;

ж)  $\text{NO}_3^-$  в присутствии  $\text{NO}_2^-$ .

## ЗАНЯТИЕ № 15

### АНАЛИЗ СОЛИ

Анализ соли проводится в форме открытия катионов и анионов. Сначала вещество измельчают и растворяют в воде. Для проведения анализа примерно 0,5 г вещества растворяют в 10 мл воды.

**Предварительные исследования.** С сухим образцом пробы можно выполнить реакцию окрашивания пламени. Для этого платиновую (нихромовую) проволоку после очистки погружают в концентрированную соляную кислоту и прокаливают в пламени газовой горелки. Нагретую проволоку вносят в порошок пробы, а затем снова в верхнюю часть пламени. Желтая окраска свидетельствует о наличии в пробе Натрия, фиолетовая - Калия, карминно-красная - стронция, кирпично-красная - Кальция, желто-зеленая - Бария, зеленая - меди. Следует помнить, что пламя окрашивается только при нагревании летучих хлоридов металлов, и по результатам предварительных исследований нельзя делать окончательных выводов.

Прежде всего следует обратить внимание на окраску исследуемого раствора. Она свидетельствует о возможном наличии таких ионов, как  $\text{Cr}^{3+}$ , соли которого окрашивают раствор в зеленый цвет,  $\text{Fe}^{2+}$  - в бледно-зеленый.  $\text{Fe}^{3+}$  - в желто-коричневый.  $\text{Cu}^{2+}$  - в

голубой,  $\text{Co}^{2+}$  - в ярко-розовый.  $\text{Ni}^{2+}$  - в ярко-зеленый.

С помощью лакмуса или универсальной индикаторной бумажки определяют реакцию среды исследуемого раствора. Если реакция кислотная, можно сделать вывод о наличии кислой соли ( $\text{NaH}_2\text{PO}_4$ ) или солей слабых оснований и сильных кислот, которые гидролизуют. Щелочная реакция свидетельствует о наличии солей слабых кислот и сильных оснований.

Некоторые катионы часто соединяются только с определенными анионами, что упрощает выявление анионов. Например, если сухое вещество растворилось в разведенной  $\text{HCl}$ ,  $\text{HNO}_3$  и при этом обнаружены катионы  $\text{Ba}^{2+}$  или  $\text{Pb}^{2+}$ , то можно считать, что вещество не содержит аниона  $\text{SO}_4^{2-}$ , а если в нейтральном или слабощелочном растворе есть  $\text{Ba}^{2+}$ , то анионы первой группы отсутствуют, когда же в растворе без осадка найден  $\text{Ag}^+$ , то анионы второй группы отсутствуют.

**Установление группы катиона.** На отдельную порцию исследуемого раствора действуют раствором натрий карбоната. Если в результате осадок не образуется, это означает, что имеются лишь катионы первой аналитической группы -  $\text{K}^+$ ,  $\text{Na}^+$ ,  $\text{NH}_4^+$ . Если натрий карбонат образует осадок, то в растворе могут были катионы других аналитических групп. Для подтверждения этого в отдельные порции исследуемого раствора последовательно добавляют групповые реактивы, начиная с соляной кислоты, далее добавляют серную кислоту, раствор гидроксида натрия и аммоний гидроксида.

Катионы второй аналитической группы  $\text{Ag}^+$ ,  $\text{Hg}_2^{2+}$ ,  $\text{Pb}^{2+}$  обнаруживают 2М раствором соляной кислоты. Образование белого осадка означает, что катион неизвестного вещества относится ко второй аналитической группы.

Для выявления катионов третьей аналитической группы  $\text{Ba}^{2+}$ ,  $\text{Ca}^{2+}$ ,  $\text{Sr}^{2+}$ , используют раствор серной кислоты. Для полного осаждения ионов  $\text{Ca}^{2+}$  к смеси добавляют этанол.

Катионы четвертой аналитической группы  $\text{Cr}^{3+}$ ,  $\text{Zn}^{2+}$ ,  $\text{Al}^{3+}$  выявляют с помощью едких щелочей  $\text{KOH}$  или  $\text{NaOH}$ , которые образуют осадки соответствующих гидроксидов, растворимые в избытке реактива. Если осадок нерастворим в избытке едких щелочей, это свидетельствует о наличии катионов пятой аналитической группы –  $\text{Fe}^{2+}$ ,  $\text{Fe}^{3+}$ ,  $\text{Mn}^{2+}$ ,  $\text{Mg}^{2+}$ .

Наконец, испытывают растворимость осадка в растворе аммоний гидроксида. Если этот осадок растворяется в растворе



аммиака, это значит, что катион неизвестного вещества относится к шестой аналитической группе—  $\text{Cu}^{2+}$ ,  $\text{Hg}^{2+}$ ,  $\text{Co}^{2+}$ ,  $\text{Ni}^{2+}$ .

**Обнаружения катиона.** Для выявления в неизвестном веществе катиона, который относится к первой аналитической группе, прежде всего выполняют реакцию с реактивом Несслера, поскольку ионы аммония препятствуют выявлению ионов  $\text{Na}^+$  или  $\text{K}^+$ . Если осадок не выпал, то в растворе нет ионов  $\text{NH}_4^+$ . Ионы  $\text{Na}^+$  или  $\text{K}^+$  определяют индивидуальными реакциями.

Катионы второй аналитической группы выявляют в осадке хлоридов, полученных в результате действия группового реактива. Этот осадок отделяют центрифугированием, промывают водой и обнаруживают в нем катионы  $\text{Ag}^+$ ,  $\text{Hg}_2^{2+}$ ,  $\text{Pb}^{2+}$ .

Обнаружение катиона третьей аналитической группы начинают с ионов  $\text{Ba}^{2+}$  (см. реакцию с дихроматом калия). Если желтый осадок не выпал, то в растворе выявляют ионы  $\text{Ca}^{2+}$  или  $\text{Sr}^{2+}$  (проводят характерные реакции на данные катионы).

Если раствор неизвестного вещества имеет зеленый цвет, то предполагают наличие в нем ионов  $\text{Cr}^{3+}$  четвертой аналитической группы. Выполняют индивидуальную реакцию с сильными окислителями ( $\text{H}_2\text{O}_2$  или перманганатом калия). Индивидуальными реакциями обнаруживают ионы  $\text{Al}^{3+}$  (реакция с ализарином) и  $\text{Zn}^{2+}$  (реакция с желтой кровяной солью).

Ионы пятой аналитической группы определяют реакциями:  $\text{Fe}^{2+}$  - реакцией с красной кровяной солью;  $\text{Fe}^{3+}$  - реакцией с желтой кровяной солью или реакцией с калий тиоцианатом;  $\text{Mn}^{2+}$  - реакцией с свинец (IV) оксидом. Если эти ионы не обнаружены, то реакцией с натрий гидрофосфатом обнаруживают ион  $\text{Mg}^{2+}$ .

При обнаружении ионов шестой аналитической группы целесообразно обратить внимание на цвет раствора. Если раствор ярко-розовый, то имеются ионы  $\text{Co}^{2+}$ , если голубой - ионы  $\text{Cu}^{2+}$ , если же ярко-зеленый - ионы  $\text{Ni}^{2+}$ . Соответствующими индивидуальными реакциями обнаруживают катионы шестой аналитической группы (см. реакции катионов шестой аналитической группы).

**Выявление аниона** зависит от наличия катионов неизвестного вещества. Если катион неизвестного вещества не относится к группе тяжелых металлов (т.е. это Магний или катионы первой или третьей аналитических групп), то обнаружение аниона выполняют непосредственно в отдельных порциях исследуемого раствора. С

помощью групповых реактивов барий хлорида  $BaCl_2$  и нитрата серебра  $AgNO_3$  в присутствии азотной кислоты устанавливают, к какой аналитической группе относится анион. Выпадение осадка с барий хлоридом свидетельствует о наличии аниона первой аналитической группы. Если барий хлорид не образовал осадка с исследуемым раствором, то его испытывают действием нитрата серебра в присутствии азотной кислоты. Выпадение белого осадка свидетельствует о наличии аниона второй аналитической группы.

Если осадок ни с одним групповым реактивом не образуется, то анион неизвестного вещества относится к третьей группе.

Для выявления аниона первой аналитической группы испытывают растворимость соли Бария этого аниона в минеральных кислотах ( $HNO_3$ ,  $HCl$ ). Если осадок не растворяется, можно сделать вывод о наличии сульфат-ионов. Если же осадок растворяется в минеральных кислотах и при этом наблюдается выделение пузырьков газа, то в составе неизвестного вещества с карбонат-ионы. Анионы  $SO_3^{2-}$ ,  $PO_4^{3-}$ ,  $C_2O_4^{2-}$  обнаруживают индивидуальными реакциями.

Для выявления аниона второй аналитической группы исследуют осадок, полученный взаимодействием исследуемого раствора с аргентум нитратом  $AgNO_3$ . Обращают внимание на цвет осадка и испытывают растворимость его в растворе аммиака, тиосульфата или аммоний карбоната. Индивидуальными реакциями подтверждают наличие предполагаемого аниона.

Анионы третьей аналитической группы  $NO_2^-$  или  $NO_3^-$  обнаруживают индивидуальными реакциями.

Если катион неизвестного вещества относится к группе тяжелых металлов, его нужно удалить с помощью натрий карбоната. Для этого к 2 мл исследуемого раствора добавляют раствор натрий карбоната до полного выделения осадка. Смесь нагревают на водяной бане 5-7 мин., проверяют на полноту осаждения и центрифугируют. Полученный центрифугат делят на две неравные части. Осадок отбрасывают. К меньшей части центрифугата добавляют уксусную кислоту, доводя реакцию среды до нейтральной ( $pH = 7$ ; проверяют универсальной индикаторной бумажкой). В этом растворе определяют анионы  $NO_2^-$  и  $NO_3^-$ . К большей части центрифугата добавляют разбавленную азотную кислоту, доводя реакцию среды до слабокислой. В отдельной пробе такого центрифугата с помощью групповых реактивов устанавливают группу аниона (как указано выше). Выявляют анион соответствующими индивидуальными реакциями.

## Содержательный модуль II ЗАНЯТИЕ № 16

### Основные гравиметрические приборы. Аналитические весы

**Весы и взвешивание.** Для измерения массы анализируемых объектов, используют весы. Весы - это точный измерительный прибор. Аналитические весы предназначены для сравнения массы взвешиваемых предметов с известной массой гирь. В химико-аналитических лабораториях для проведения количественного анализа используют весы различного назначения, которые отличаются не только конструктивными особенностями, но и допустимой нагрузкой, точностью, чувствительностью, ценой деления и т. п. В связи с этим лабораторные весы разделяют на: технохимические, аналитические, микроаналитические и т.д.

Технохимические весы позволяют взвешивать с точностью до 0,01 г с предельной нагрузкой до 1 кг. Этими весами пользуются также при изучении общей и неорганической химии.

**Аналитические весы** - это точный и необходимый прибор для проведения количественных определений. Анализ всегда начинают с взятия навески, т.е. отвешивания определенной порции анализируемого вещества, Гравиметрический анализ всегда заканчивается взвешиванием.

Точность обычного анализа не превышает десятых долей процента. Для анализа с учебной целью берут навески несколько десятых долей грамма, потому что работа с большой массой вещества требует большего времени и затрат реактивов.

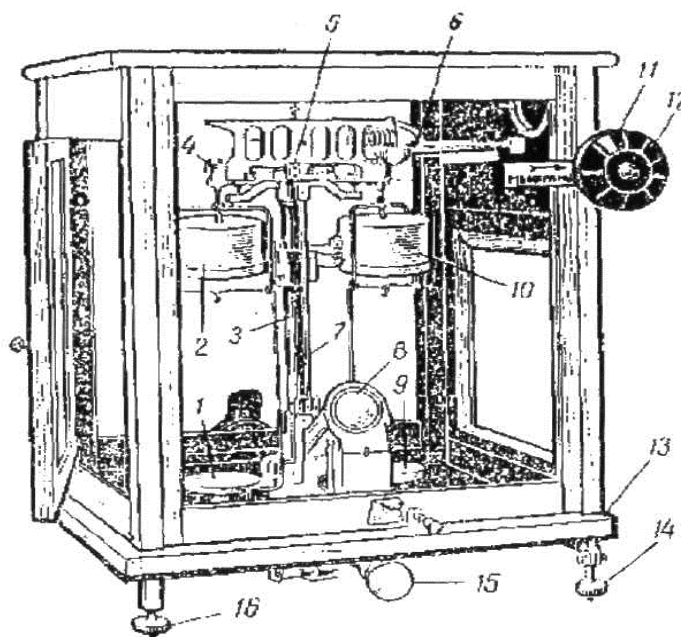
**Аналитические весы ВЛА-200 М.** Марка весов означает, что эти весы лабораторные аналитические, демпферные, с вейтографом, с максимальной нагрузкой 200 г (рис. 1). Главной рабочей частью весов является коромысло. Посредине к коромыслу прикреплена длинная стрелка микрошкалы (8). Коромысло посредине имеет трехгранную агатовую призму, обращенную одним своим ребром вниз (5). Этой призмой коромысло опирается на тщательно отполированную агатовую пластинку, закрепленную сверху на колонке (3) весов. Это точка опоры в центре. На концах коромысла тоже есть трехгранные агатовые призмы, размещенные одним ребром вверх. На эти призмы

надеваются серьги своими агатовыми площадками. На серьги подвешиваются на длинных скобках чашки (1, 9) весов с демпферами (2, 10). Призмы и опорные площадки изготавливают из агата, ибо этот минерал обладает очень большой твердостью, негигроскопичен и устойчив к воздействию паров хлора (устойчив к воздействию пара фторидной кислоты).

Точность работы весов зависит от того, насколько хорошо отполированы площадки для опоры призм. Рабочие ребра всех трех призм должны находиться в горизонтальной плоскости, быть строго параллельными друг другу и перпендикулярными к плоскости коромысла. Со временем призм и поверхности рабочих площадок весов постепенно изнашиваются и точность работы весов снижается.

Аналитические весы смонтированы на базисной доске, которая сделана из мрамора или стекла. Для защиты от пыли, воздушных потоков и т. п. Веса помещены в застекленный футляр с двумя боковыми дверцами и подъемной передней стенкой.

Базисная доска (13) держится на двух установочных винтах и ножке. Под них подкладываются металлические подставки с полусферическими углублениями в центре. С помощью установочных винтов или регулирующих ножек (16) базисная доска устанавливается в горизонтальное положение, которое проверяют по уровню, закрепленному на ней.



**Рис.1. Демпферные весы:**

- |                               |                   |
|-------------------------------|-------------------|
| 1, 9 – чашки;                 | 2, 10 – демпферы; |
| 3 – колонка;                  | 4 – седло;        |
| 5 – средняя призма коромысла; | 7 – стрелка;      |
| 6 – рычаги;                   |                   |

8 – оптическая шкала;                    11 – большой лимб;  
12 – малый лимб;                        13 – основа;  
14, 16 – регулирующие ножки;    15 – арретир.

**Демпферы.** Демпфер (2, 10) - это полый алюминиевый цилиндр, сверху закрыт крышкой, а снизу открыт. Он подвешен к серьге и находится над чашкой весов (1, 9). Этот цилиндр входит во второй цилиндр, большего диаметра, открытый сверху и закрытый снизу. Цилиндр закреплен неподвижно на колонке весов. При опускании плеча коромысла подвижной цилиндр всовывается в неподвижный, воздух в цилиндре сжимается и, выходя из узкого зазора между стенками цилиндров, тормозит движение коромысла. Одновременно на другой стороне коромысла второй демпфер оказывает противоположно направленное действие. В результате такого торможения колебания коромысла быстро затухают.

**Приспособление для перемещения гирь.** На правой серьге перпендикулярно коромыслу горизонтально закреплена планка, которая служит для подвешивания на нее мелких гирек от 10 до 990 мг. Каждая гирька подвешена на специальной крючке. С помощью системы рычагов (6) гирьки навешиваются на планку поворотом двух лимбов, которые находятся снаружи на правом боку футляра весов. На большом (внешнем) лимбе нанесены деления 0, 1, 2, 3, 4, 5, 6, 7, 8, 9, которые соответствуют 0, 100, 200, 300, и т.д., мг. На малом (внутреннем) лимбе нанесены цифры, означающие десятки мг - 0, 10, 20, 30, 40, 50, 60, 70, 80, 90 мг. Итак, при повороте большого лимба происходит наложение или снятие сотен мг, а при повороте малого лимба - наложение или снятие десятков мг. Поворот лимбов осуществляется независимо друг от друга.

**Вейтограф.** Лампа накаливания, которая включается и выключается автоматически при открытии и закрытии арретира (15) освещает через металлическую трубку прозрачную микрошкалу, прикрепленную к стрелке весов. Шкалу называют микрошкалой, потому что ее деления очень мелкие и увидеть их без увеличения нельзя. Микрошкала находится в фокусе объектива. Луч света, пройдя через микрошкалу и объектив, а затем отразившись от двух зеркал, попадает на матовый экран. На экране появляется увеличенное изображение микрошкалы. Работающий аналитик наблюдает не перемещение стрелки, а перемещение шкалы относительно линии, которая есть на матовом экране.

Микрошкала вейтографа (8) вправо и влево от нуля разделена на 10 крупных делений (рис. 2). Деления пронумерованы вправо от +1

до +10, а влево от -1 до -10. Каждое большое деление шкалы разбито на 10 малых делений: цена деления равна 0,1 мг (0,0001 г). Чувствительность весов отрегулирована таким образом, чтобы при погрузке на одну чашку весов 10 мг стрелка микрошкалы отклонилась от нулевой точки точно на десять делений. Точность отсчета по шкале равна 0,1 мг. Точность работы весов равна 0,2 мг. Для включения осветителя в сеть переменного тока к весам прилагается трансформатор, который понижает напряжение 220 или 170 до 6 В.



Рис. Микрошкала весового прибора.

**Арретир.** Для уменьшения износа главных рабочих частей веса наделены арретиром (15). Арретир поднимает коромысло весов и снимает нагрузку с призм. При этом серьги, на которых подвешены чашки весов с демпферами, тоже поднимаются специальными тарелочками и удерживаются от раскачивания. В нерабочем состоянии веса всегда должны быть арретированы, т.е. арретир должен быть опущенным.

Поворотный стержень арретира, заканчивающийся диском, прикреплен к нижней поверхности базовой доски; с ним связано включения весового прибора. Вращать его необходимо плавно, осторожно, так как рабочие части весов сильно изнашиваются от ударов и различных движений.

**Гири (грузики).** К весам прилагается комплект гирь, помещенный в специальный футляр в определенной последовательности. Набор гирь чаще включает такие гири: 100, 50, 20, 20, 10, 5, 2, 2, 1 г. Гири изготовлены из латуни и электролитически покрыты сверху тонким слоем золота или платины (гири 1-го класса), никеля или хрома для защиты от коррозии. К набору прилагается пинцет с роговыми наконечниками, которым и необходимо принимать гири для пользования.

Все взвешивания при выполнении анализа должны проводиться на одних и тех весах с использованием одного и того же комплекта гирь. Это необходимо потому, что поправки к гирям в разных наборах разные по величине и по знаку, и поэтому при взвешивании на разных весах и с различными гирями возможна видимая разница в результатах взвешивания одного и того же предмета.

**Установка весов и правила обращения с ними.** На аналитические веса оказывают вредное воздействие: механические колебания, резкие изменения температуры, загрязненность воздуха

парами и газами, которые вызывают коррозию металлов (пары кислот, щелочей, хлора, сероводорода и др.). Для устранения вредного воздействия этих факторов веса устанавливают в отдельном помещении - гравиметрической комнате, назначение которой только для выполнения взвешиваний. Для устранения влияния механических колебаний веса размещают на специальных столиках, закрепленных с помощью металлических кронштейнов на капитальных стенах. Если же капитальной стене передаются колебания двигателей большой мощности, электромоторов, прессов, молотов, поездов, которые проходят мимо дома и т. п., то веса устанавливают на мягкие резиновые амортизирующие подушки.

Доска стола для весов изготавливается из дерева твердой породы или мрамора. Каждые весы устанавливаются на отдельном столике. Нельзя размещать аналитические весы около обогревательной системы, Нельзя допускать, чтобы на весы падал прямой солнечный свет. Гравиметрическая комната должна быть защищена от проникновения вредно действующих паров и газов.

#### **Правила обращения с аналитическими весами.**

Аналитические весы - это точный физический прибор, который требует осторожного обращения и хорошего ухода. Чтобы весы долго работали, следует придерживаться таких правил.

1. Перед взвешиванием необходимо проверить состояние весов, кусочком бархата, замши или мягкой щеточкой снять пыль с чашек и установить нулевую точку.
2. Никогда не надо нагружать веса сверх установленной нагрузки. Если масса предмета сомнительна, то ее необходимо предварительно определить на теххимических весах.
3. Прежде, чем ставить предмет на чашку весов, необходимо убедиться, что нет загрязнения на его внешней поверхности. Нельзя ставить на чашки загрязненные или влажные предметы, нельзя рассыпать и разливать ничего внутри шкафа весов.
4. Не сдвигать веса с того места, на котором они стоят, при открытом арретире к весам прикасаться нельзя.
5. Ставить предметы или гири на чашки весов или снимать их можно только после предварительной арретировки весов. Вращать арретир необходимо медленно и осторожно.
6. На чашки весов нельзя ставить горячие или холодные предметы. Предмет, который взвешивают, должен охладиться или нагреться до температуры весов.
7. Нельзя класть взвешиванный предмет непосредственно на чашку

весов, надо взвешивать на листке бумаги и т.п. Взвешивания веществ необходимо выполнять в специальной посуде - в тигле, на часовом стекле, в бюксе, лодочке, пробирке т.д..

8. При взвешивании необходимо пользоваться только боковыми дверцами весов, передние дверцы должны быть все время закрыты.

9. Гири необходимо брать только пинцетом и ставить на правую чашку весов (в центр), а предмет, который взвешивают, класть на левую чашку. Гири могут находиться только в футляре, в гнезде или на чашке весов.

10. Результаты взвешивания необходимо записывать с пустыми гнездами в футляре комплекта гирь, проверяя затем массу при переносе гирь обратно в футляр.

11. Взвешивать вещества гигроскопичные, летучие или те, которые выделяют едкий дым, можно только в герметически закрытой посуде (например: в бюксе).

12. Все взвешивания выполнять на одних и тех же весах, используя одни и те же гири.

13. По окончании взвешивания веса необходимо арретировать (опустить арретир), дверцы закрыть, малый и большой лимбы поставить в нулевое положение, осветитель выключить с помощью штепсельной вилки.

14. Нельзя облокачиваться на столик, на котором стоят весы, мешать работающему на весах посторонними разговорами.

**Взвешивание на аналитических весах ВЛА-200М.** Весы включают в осветительную сеть переменного тока (220 В) с помощью штепсельной вилки через трансформатор. Не открывая дверцы шкафа весов, при нулевом положении лимбов плавно поворачивают диск арретира до конца. При этом лампа осветителя включается и на экране вейтографа появляется изображение микрошкалы. Колебания стрелки быстро останавливаются: ноль шкалы должен совпасть с вертикальной линией на экране. Если такого совпадения не произошло, необходимо поворотом головки корректора совместить линию с нулем микрошкалы. После этого, открывая и закрывая арретир, убеждаются, что стрелка останавливается на нуле, совпадая с указателем вейтографа. Вся эта операция называется установлением точки нуля.

На середину левой чашки весов помещают предмет, взвешивают. На середину правой чашки с помощью пинцета помещают гирьку, предварительно допуская, что масса ее тяжелее взвешиваемого предмета, и плавно открывают арретир, чтобы было



видно небольшое отклонение стрелки. Если микрошкала при этом перемещается на экране вправо, то это означает, что гирька перетягивает. В этом случае закрывают арретир и вместо данной гирьки ставят меньшую, а затем снова опускают арретир. Так продолжают до тех пор, пока не найдут массу с точностью до 1 г (с недостаточей).

Далее накладывают мелкие кольцевые гирьки поворотом большого лимба. Для этого при закрытом арретире вращают лимб против часовой стрелки через одно деление, устанавливая цифры лимба напротив стрелки - указателя миллиграммов. Лимб можно поворачивать в любом направлении. После каждого наложения кольцевых гирь открывают арретир и наблюдают отклонения стрелки. Если нагрузка оказалась большей, лимб поворачивают на одно деление в обратном направлении. Затем накладывают гири при помощи малого лимба в точно таком же порядке, как и большим лимбом. Накладывают и снимают кольцевые гирьки плавным поворотом лимбов при закрытом арретире.

Мелкие гирьки накладывают до тех пор, пока отклонения стрелки не перестанут выходить за цифру 10 микрошкалы. После этого ждут полной остановки стрелки. На световом экране выполняют отсчет по микрошкале и записывают результат взвешивания. Большие деления микрошкалы соответствуют третьему, а мелкие - четвертому знаку после запятой.

Пример: при взвешивании тигля состояние равновесия было достигнуто при следующих гирьках и показаниях микрошкалы: на правую чашку весов было помещено 6 г, показание большого лимба 7, показание малого лимба 40, на экране микрошкалы было большое деление 5 и после него еще 8 малых делений.

Тогда масса тигля равна:

$$6,0000 \text{ г} + 0,7000 \text{ г} + 0,0400 + 0,0050 \text{ г} + 0,0008 \text{ г} = 6.7458 \text{ г}.$$

По окончании работы с весами при закрытом арретире оба лимбы приводят в нулевое положение, снимают гири из чашек весов в футляр, поднимают взвешиваемый предмет, проверяют нулевую точку ненагруженных весов. Если указатель экрана не совпадает с нулем микрошкалы, необходимо с помощью корректора достичь совпадения их и снова взвесить предмет.

**Уход за весами и гирями.** После окончания работы чашки весов снимают и протирают кусочком замши или бархата. Сняв чашки, протирают базисную доску, удаляя пыль, просыпанные порошки, затем надевают чашки на свои места. На футляр весов

надевают чехол из плотной ткани. Один раз в неделю чашки протирают кусочком замши или бархата, смоченной этанолом. Один раз в неделю все гири вынимают из своих гнезд, ставят на стеклянную пластинку и протирают кусочком бархата или замши, смоченной этанолом. Гнезда футляра чистят щеткой.

При правильном обращении с весами и нормальной работе на них - один раз в год приглашают весового мастера для осмотра и проверки весов. Мастер должен провести профилактический ремонт, чистку, проверку регулировки и чувствительности весов.

### **Нулевая точка. Чувствительность, устойчивость и точность весов**

Совпадение риски экрана с нулевым делением микрошкалы стрелки весов после остановки колебаний называется нулевой точкой, если веса ненагруженные. В случае нагруженных весов совпадение называется точкой равновесия. При взвешивании конечно добиваются совпадения обоих указанных точек, так как это говорит о равенстве нагрузок на обе чашки весов.

**Чувствительность весов.** Определяется по отклонению стрелки от нулевой точки при увеличении нагрузки на 1 мг. Чем больше отклонение стрелки при этом, тем больше чувствительность весов. Обычно нормальная чувствительность равна 0,3 мг на одно деление шкалы при нагрузке до 10 г. С увеличением нагрузки чувствительность понижается и при 100 г составляет 0,5 мг на одно деление шкалы.

**Устойчивость весов.** Под устойчивостью весов понимают способность коромысла весов, выведенного из состояния равновесия, вновь возвращаться в состояние равновесия. При повторном взвешивании одного и того же предмета с неизвестной массой веса должны давать одни и те же показания. Для сохранения устойчивого равновесия центр тяжести весов должен находиться ниже их точки опоры. Чем он будет ниже, тем более устойчивыми будут веса, но зато они будут менее чувствительными. Положение центра тяжести может изменяться с помощью балансировочной гайки, которая находится на стрелке.

**Точность и правильность весов.** Под точностью весов понимают величину различий в результатах взвешиваний одного и того же предмета. Чем меньше разница в результатах повторных взвешиваний, тем точнее работают веса. Точность аналитических весов равна 0,0002 г. Это значит, что результат второго взвешивания одного и того же предмета не должен отличаться от первого

взвешивания более чем на 0,0002 г.

Под правильностью весов понимают значение различий между результатом взвешивания и истинной массой тела. Для получения правильных результатов взвешивания необходимо: 1) чтобы плечи коромысла весов были равны между собой (расстояния между призмой и ребрами обеих боковых призм); 2) чтобы массы обеих плеч коромысла вместе с чашками были одинаковыми.

## **ГРАВИМЕТРИЧЕСКИЙ АНАЛИЗ**

Целью гравиметрического анализа является определение массовой доли (чаще в%) элементов в любом веществе или в смеси веществ или сложных систем.

В гравиметрической анализе используют физические или химические процессы (химические реакции).

На физических процессах основываются методы количественного анализа. Это методы отгонки прямые и косвенные, методы сублимации (или возгонки), выделения, сушки и т.п. Методами высушивания (отгонки) определяют летучие компоненты веществ, например, содержание кристаллизационной воды в кристаллогидратах. Этот метод используют тогда, когда кристаллогидрат при нагревании не испытывает других химических изменений, кроме выделения воды.

В основе химических методов количественного анализа лежат химические процессы. Это, в основном, метод осаждения. Практически чаще всего используют метод осаждения, основанный на большом количестве хорошо изученных реакций осаждения. Суть метода в том, что определяемое вещество при взаимодействии с соответствующим реактивом переводят в малорастворимое соединение. Последнее отделяют, высушивают, прокаливают до постоянной массы и взвешивают. В методах осаждения используют неорганические и органические реагенты - осадители.

### **Основные операции гравиметрического анализа и последовательность их выполнения**

1. Отбор аналитической средней пробы.
2. Выбор осадителя.
3. Расчет навески вещества, которое анализируют.
4. Взятие навески вещества.
5. Перевод навески анализируемого вещества в раствор.
6. Расчет навески, взятие и приготовление раствора осадителя.
7. Подготовка растворов анализируемого вещества и осадителя к осаждению.
8. Осаждение – получаемой формы осаждения определяемого вещества.
9. "Дозревание" осадка.
10. Выбор промывочной жидкости.
- 11.

Отделение осадка от маточного раствора (декантация, промывка осадка, фильтрование). 12. Получение гравиметрической формы: а) высушивание без нагрева, б) высушивание при слабом нагреве, в) высушивание, обугливание и прокаливание. 13. Хранение и взвешивание осадка. 14. Расчеты. 15. Проверка точности определения.

**Отбор аналитической (средней) пробы.** Приемы и порядок отбора проб регламентируются государственными стандартами.

**Выбор осадителя.** Осадитель берут таким, чтобы он с компонентом, который количественно определяют, образовывал осадок с наименьшим значением произведения растворимости; наибольшим абсолютным значением изменения энергии Гиббса; форма этого осадка была удобной для анализа; осадитель легко бы отделялся при прокаливании.

В тех случаях, когда необходимо отделить один ион от других, то критерием выбора реактива и условий проведения реакции должна быть избирательность осаждения этого иона выбранным реактивом и отсутствие соосаждения других ионов.

Выясняют принципиальную возможность прохождения реакции осаждения с выбранным осадителем, т.е. рассчитывают термодинамические функции, пример: значение энергии Гиббса.

Практически для количественного определения методом осаждения используют химические реакции образования малорастворимых электролитов с ПР  $<10^{-8}$  (бинарный осадок), ПР  $<10^{-12}$  (тринарный осадок), ПР  $<10^{-20}$  (пентарный осадок) и другие.

**Расчет навески анализируемого вещества.** Для расчета навески важно знать форму осадка. В частности, в практике гравиметрического анализа используют кристаллические и аморфные осадки.

Для кристаллических осадков масса гравиметрической формы должна быть около 0,5 г, а для аморфных – 0,1 г.

Тогда навеску сухого вещества, определяемую ( $m_{\text{опред}}(X)$ , г, при условии, что вещество химически чистое), для одного определения рассчитывают по формуле;

$$m_{\text{опред}}(X) = 0,5 F,$$

$$m_{\text{опред}}(X) = 0,1 F,$$

где 0,5 - предусмотрена масса гравиметрической формы для случая кристаллических, а 0,1 - аморфных осадков,

F - аналитический (гравиметрический) фактор или множитель (отношение произведений молярных масс на стехиометрические

коэффициенты определяемого вещества и его гравиметрической формы):

$$F = M_{\text{опред}}(X) \cdot a / M_{\text{грав формы}}(X) \cdot b,$$

где а и b - стехиометрические коэффициенты определяемого вещества и его гравиметрической формы.

Значение F вычисляют или берут из справочника.

### **Перевод навески анализируемого вещества в раствор**

Перевод навески в раствор основывается на способности вещества полностью растворяться в одном из растворителей (в воде, кислотах, щелочах, органических растворителях и т.п.) на холоде или при нагревании.

Навеску растворяют в химическом стакане, куда помещают стеклянную палочку с резиновым наконечником так, чтобы наконечник был снаружи.

### **Расчет, взятия и приготовления раствора вещества осадителя**

Расчет осадителя ведут с учетом:

- а) навески вещества, которое определяют;
- б) агрегатного состояния осадителя (сухое вещество или раствор);
- в) стехиометрии взаимодействия с веществом, которое анализируют;
- г) формы осаждения (см.таблицу).

Навеску сухого осадителя рассчитывают по формуле:

$$m_{\text{опред}}(X) = 1,5 m_{\text{опред}}(X) \cdot M_{\text{осадж}}(X) \cdot a / M_{\text{опред}}(X) \cdot b$$

где 1,5 - коэффициент, определяющий избыток осадителя;

а и b - стехиометрические коэффициенты определяемого вещества и его гравиметрической формы.

*Таблица*

### **Условия осаждения по М.О. Тананаеву**

Составляющие условий осаждения	Тип осадка	
	Кристаллический	Аморфный
Навеска n ( $f_{\text{екв}}(x)$ ), моль	0,01	0,005
Объем растворителя, см <sup>3</sup>	80-120	10
Количество осадителя	стехиометрических или полутора кратный избыток	полутора кратному избыток
Температура, °С	100	100
Объем осадителя, см <sup>3</sup>	50	2-5

Скорость осаждения	Медленное осаждение (малая скорость)	Быстрое осаждение (большая скорость)
--------------------	--------------------------------------	--------------------------------------

**Подготовка растворов веществ, анализируемой и осадителя к осаждению** (определяется природой формы осаждения)

**Получение формы осаждения определяемого вещества.**

Удобные для количественного анализа крупнокристаллические и плотные аморфные осадки, поскольку они легко фильтруются, промываются и меньше соосаждают примеси. Условия получения таких осадков показаны в таблице.

Чтобы осадок был чистым, всегда выбирают определенный порядок и скорость добавления растворов. В частности, для получения осадка без посторонних катионов осаждения ведут так, чтобы большая часть осадка образовалась в присутствии избытка катиона, который осаждают.

Чтобы избавиться от примесей посторонних анионов, осаждение ведут в присутствии избытка аниона, который осаждают.

**Созревание осадка.** Кристаллические осадки отфильтровывают только после полного остывания раствора. При стоянии раствора с осадком наблюдается "созревания" осадка - рост кристаллов, частички осадка увеличиваются и получают более чистые осадки. При этом происходит частичное освобождение осадка от захваченных им с раствора посторонних ионов. Такая картина будет наблюдаться тогда, когда примеси с осадком химически не взаимодействуют.

Поэтому после осаждения целесообразно выдержать раствор, в котором выпал кристаллический осадок, в тепле в течение нескольких часов, а затем уже медленно охлаждать и фильтровать.

Аморфные осадки, в отличие от кристаллических, не выдерживают после осаждения, а сразу переносят на фильтр, фильтруют и промывают.

Для облегчения фильтрования аморфного осадка, после осаждения из концентрированного раствора, последний разводят горячей дистиллированной водой до 100-150 см<sup>3</sup>. Осаждения из концентрированных растворов позволяет получить очень плотные осадки, которые хорошо отделяются фильтрованием.

**Выбор промывочной жидкости.** Жидкость для промывания осадков выбирают исходя из свойств осадка. Чаще промывочной жидкостью используют дистиллированную воду, в которую добавляют небольшое количество веществ, которые понижают

растворимость осадка или препятствуют его пептизации, но летучие при прожаривании. При определении катионов, которые осаждают в виде кристаллических осадков, промывание проводят разбавленным раствором аммонийных солей, которые имеют с осадком общий ион.

Пример:  $\text{CaC}_2\text{O}_4$  промывают раствором  $(\text{NH}_4)_2\text{C}_2\text{O}_4$  с массовой долей вещества 1%.  $\text{MgNH}_4\text{PO}_4$  - раствором  $\text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$  с массовой долей вещества 0,5-1,0%.

Аморфные осадки (гидроксиды металлов, сульфиды, например:  $\text{NiS}$ , которые легко пептизируются) промывают разбавленными растворами электролитов, которые препятствуют пептизации. Пример:  $\text{NH}_4\text{NO}_3$ ,  $\text{NH}_4\text{Cl}$ . Последние летят при прокаливании осадка. Осадок освобождается от посторонних веществ более эффективно, если его промывать многократно малыми порциями промывной жидкости.

**Отделение осадка от маточного раствора.** Для отделения осадков используют бумажные беззольные фильтры, которые почти не имеют остатка после сжигания. Конечно, их масса очень мала, поэтому ею пренебрегают. Бумажные фильтры бывают:

- 1) синяя (зеленая, голубая) полоска - баритовые (для отделения мелкокристаллических осадков);
- 2) белая полоска (для отделения крупнокристаллических осадков);
- 3) розовая (черная, красная) полоска (для отделения аморфных осадков).

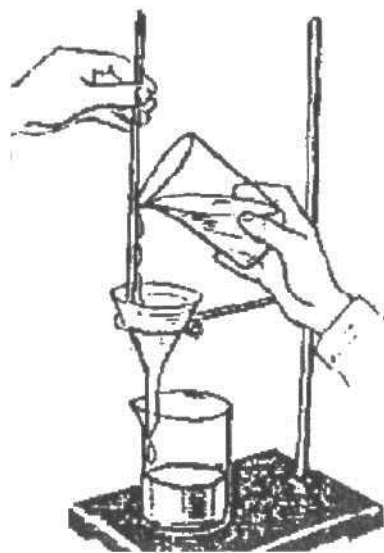
Размер фильтра должен быть таким, чтобы осадок занимал  $1/3$  емкости свернутого фильтра. Край фильтра должен быть на 5-7 мм ниже края воронки.

Иногда используют стеклянные фильтры или фильтрующие тигли.

Воронку с фильтром помещают в кольцо штатива так, чтобы отрезанный конец воронки касался стенки стакана. Жидкость на фильтр сливают по стеклянной палочке, которой перемешивали осадок в процессе осаждения. Для этого, не перемешивая осадок, осторожно вынимают палочку из стакана и держат ее в вертикальном положении над воронкой так, чтобы нижний конец палочки близко подходил к плотной части фильтра, но не касался ее (рис.).

Правой рукой держат стакан с жидкостью и, касаясь палочки носиком стакана, осторожно сливают жидкость на фильтр, наполняя  $2/3$  его вместимости. Палочку каждый раз опускают в стакан и ждут, пока вся жидкость отфильтруется, после чего снова наливают жидкость на фильтр.

После переноса на фильтр всей жидкости над осадком, проводят промывание осадка декантацией. Для этого к осадку доливают небольшой объем промывочной жидкости, перемешивают, дают осадку осесть на дно стакана и осторожно, не перемешивая осадок, сливают жидкость с осадка по палочке на фильтр. Так поступают 4-6 раз. После декантации осадок количественно переносят на фильтр. Для этого осадок перемешивают с 8-10 см<sup>3</sup> промывочной жидкости и сразу переносят по палочке на фильтр. Так поступают несколько раз, пока весь осадок количественно перенесут на фильтр. Частицы осадка, присоединившиеся к стенкам стакана, смывают струей воды или промывной жидкости с промывалки, а затем тщательно вытирают всю внутреннюю поверхность стакана маленькими кусочками беззольного фильтра с помощью стеклянной палочки с резиновым наконечником. После этого этот кусочек фильтра присоединяют к осадку на фильтре.



Стакан и палочку споласкивают промывочной жидкостью, сливая ее на фильтр с осадком. Затем стакан и стеклянную палочку внимательно рассматривают на свету и, если на них обнаружены остатки осадка, операцию повторяют. Если весь осадок перенесен на фильтр, то его промывают на фильтре до полного удаления примесей. Для этого струю промывочной жидкости направляют в воронку, обводя ею края фильтра, осадок осторожно смывают вниз. Промывку фильтра начинают с верхнего края фильтровальной бумаги.

Нельзя прерывать процесс промывки осадка, поскольку оставшийся осадок становится твердым, трескается и тогда его нельзя



полностью промыть. Для проверки полноты промывки осадка в пробирку или на часовое стекло берут 1-2 капли фильтрата с промывной жидкости и выполняют чувствительную качественную реакцию одного из ионов, которые должны быть отмыты от осадка. Промывание осадка заканчивают, если реакция проверки отрицательная.

**Получение гравиметрической формы.** Промытый осадок высушивают в сушильном шкафу при температуре около 100 °С, накрыв воронку с осадком листком бумаги, который в нескольких местах проколотый острым концом стеклянной палочки. Воронку с фильтром ставят вертикально в отверстие, которое есть в полочке сушильного шкафа, или в горло конической колбы, чтобы воронка не перевернулась.

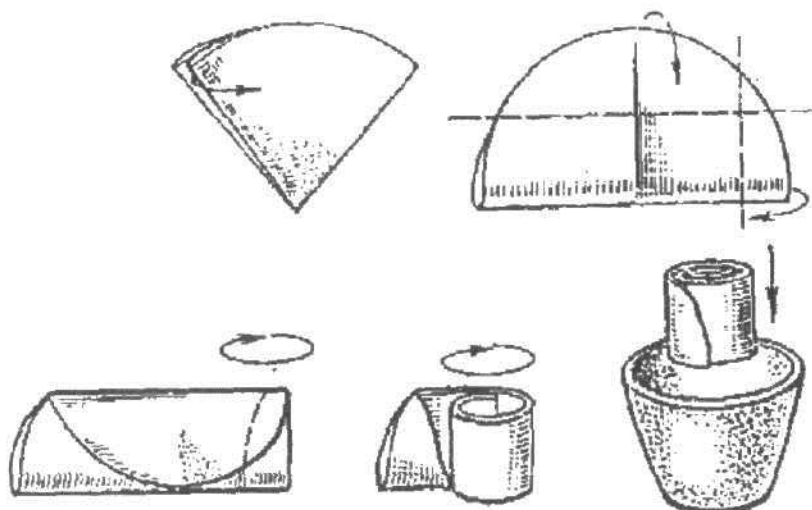


Рис. Складання фільтра з осадом.

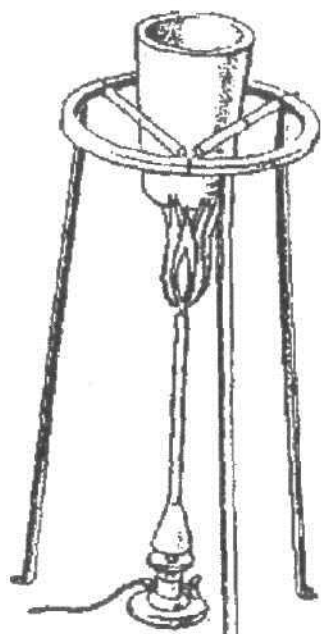


Рис. Обвуглювання фільтра.

После высушивания фильтр вынимают из воронки, складывают

(как показано на рис.), помещают в тигель с установленной массой и проводят обугливание (рис.). (Массу тигля устанавливают предварительно, прокаливая его в муфельной печи при той температуре, при которой будут прокалывать осадок, после чего его охлаждают в эксикаторе.

Для обугливания тигель с осадком помещают в фарфоровый треугольник в наклонном положении над горелкой, чтобы обеспечить доступ кислорода. Пламя горелки делают таким, чтобы при легком нагревании краем пламени бумага фильтра тлела, а не сгорала (рис).

После обугливания осадок прокалывают в муфельной печи до постоянной массы. Температура, необходимая для получения желаемого продукта, зависит от природы осадка. Цель прокалывания: удаление растворителя и летучих электролитов, осевших вместе с осадком, раскладывание осадка с образованием продуктов известного состава.

Первое прокалывание тигля длится 40-45 мин, второе - 20-25 мин, третье - 10-15 мин. При получении близких результатов массы тигля (разница не должна превышать 0,0004 г) тигель считают доведенным до постоянной массы. Во время работы тигель должен находиться в эксикаторе или на чашке весов.

**Хранение и взвешивания осадка.** Прокаленный осадок охлаждают в эксикаторе рядом с весами и взвешивают. Эксикатор - это специальная посуда, используемая для защиты предметов от поглощения влаги из воздуха. В нижней части эксикатора находится осушаемое вещество. Эксикатор имеет притертую крышку и чтобы открыть или закрыть эксикатор, крышку, шлиф которой смазанный вазелином, сдвигают в сторону. Если в эксикатор помещают сильно нагретый тигель, то не следует сразу плотно закрывать его. Надо слегка сдвинуть крышку для выхода воздуха, а потом уже плотно закрыть его. Тигель охлаждают в эксикаторе до температуры гравиметрической комнаты.

**Расчеты.** Содержание вещества (г или%), которое определяют, рассчитывают по формуле:

$$m_{\text{опред}}(X) = m_{\text{грав формы}}(X) \cdot F,$$
$$w(\%) (X)_{\text{опред}} = [m_{\text{грав формы}}(X) \cdot F / m_{\text{анализ}}(X)] \cdot 100\%,$$

## ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

## Определение содержания железа в сульфате железа (III)

Железо (III) осаждают при действии избытка аммиака и полученный гидроксид  $\text{Fe}(\text{OH})_3$ , прокаливают до  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  (весовая форма).



*Ход работы.* К анализируемому раствору  $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$ , добавляют 2-3 мл  $\text{HNO}_3$ , нагревают почти до кипения и осаждают гидроксид железа, медленно добавляя из бюретки  $\text{NH}_4\text{OH}$  (1:1) при непрерывном перемешивании до появления устойчивого запаха аммиака. Осадок  $\text{Fe}(\text{OH})_3$  отфильтровывают и промывают горячей водой до полного удаления  $\text{SO}_4^{2-}$  (контролируют по реакции с  $\text{BaCl}_2$ ). Фильтр с осадком переносят в предварительно прожаренный и взвешенный тигель, ставят его на 20-30 мин в сушильный шкаф, затем прокаливают в течение 60 мин в муфельной печи при 900-1000 °С до постоянной массы. Охлаждают в эксикаторе, взвешивают и по массе  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  рассчитывают количество железа в граммах.

### Вопросы для контроля и самопроверки

1. Суть гравиметрического метода.
2. Законы, на которых базируется гравиметрический анализ.
3. Назвать типы химических реакций, которые используются в гравиметрической анализе.
4. Значение и недостатки гравиметрического анализа.
5. Привести примеры использования гравиметрического анализа.
6. Проба, виды проб, понятие о представительстве пробы.
7. Средняя проба, ее отбор.
8. Методика отбора пробы жидких и твердых веществ.
9. Навеска вещества и его величина.
10. Понятие об аналитическом факторе. Привести примеры.
11. Классификация гравиметрического анализа по величине навески.
12. Суть метода осаждения. Форма осаждения и требования к ней.
13. Гравиметрическая форма и требования к ней. Пути получения гравиметрической формы.
14. Требования к осадителям в количественном анализе.
15. Основные операции гравиметрического анализа.
16. Фильтры и их виды.

## ЗАНЯТИЕ № 17

### Способы определения содержания определяемого вещества в титриметрическом анализе. Вычисления в титриметрическом анализе

*Понятие титрованных, стандартных, стандартизированных растворов*

В титриметрии используют титрованные растворы, концентрация которых точно известна. Эти растворы называют титранты.

Концентрацию растворов в титриметрическом анализе выражают количеством вещества эквивалента в 1 м<sup>3</sup> раствора (ИЮПАК). Основной единицей количества вещества в СИ является моль.

Молярная концентрация обозначается символом "с" - это количество вещества (X) в молях (n(X)), которое содержится в растворе (в системе), деленное на объем (V) этого раствора (этой системы).

Форма записи:

$$c(X) = n(X) : V(X (p-p)) = [m(X) : M(X)] : V(X (p-p)),$$

где V(X (p-p)) - объем водного раствора этого вещества, дальше будет как V(X).

В СИ основной единицей молярной концентрации есть моль/м<sup>3</sup>. Для практики рекомендуется использовать моль/дм<sup>3</sup> (производная СИ) или моль/л (производная, несистемная). Допускается также обозначение «M» раствора.

Молярная концентрация вещества эквивалента - это отношение количества вещества эквивалента (n (f<sub>экр</sub>(X)X) в растворе (в системе) к объему этого раствора (объема этой системы).

$$\text{Форма записи: } c(f_{\text{экр}}(X)X) = n(f_{\text{экр}}(X)X) / V(X)$$

ИЮПАК рекомендует раствор, содержащий 1 моль вещества эквивалента f<sub>экр</sub>(X)X в 1 дм<sup>3</sup> или в 1 л, называть "нормальным" раствором этого вещества. Единицей измерения концентрации "нормального" раствора является моль/м<sup>3</sup>, а для практического использования моль/дм<sup>3</sup> или моль/л. Использование термина "нормальный" имеет смысл только тогда, когда фактор эквивалентности меньше единицы. Если фактор эквивалентности равен единице, целесообразно использовать термин "молярный".

В титриметрическом анализе используют также растворы, концентрацию которых выражают в виде титра. Титр раствора - это масса вещества X, содержащегося в 1 см<sup>3</sup> или 1 мл раствора. Обозначения: T (X), выражают в г/см<sup>3</sup> (г/мл) и вычисляют до четырех значащих цифр. Нули, стоящие спереди, десятичной дроби в выражении, пример: T(HCl) = 0,004586 г/см<sup>3</sup> не являются значимыми, а лишь показывают, на каком месте стоит первая значущая цифра.

Растворы в титриметрическом анализе разделяют: 1) по способу приготовления растворов; 2) по назначению растворов.

По способу приготовления растворов различают первичные стандартные растворы (растворы с приготовленным титром) и вторичные стандартные растворы или стандартизированные (растворы с установленным титром). Первичные стандартные растворы или растворы с приготовленным титром готовят растворением точной навески первичного стандартного вещества (исходного вещества) и разбавлением полученного раствора до определенного объема, то есть получают раствор с точно известной концентрацией реагента.

Для приготовления первичных стандартных растворов используют первичные стандартные вещества и мерные колбы.

Требования к первичным стандартным веществам: квалификация (марка вещества) "х.ч.", устойчивы на воздухе и в растворе, имеют химическую формулу, которая соответствует химическому составу вещества, большая молярная масса вещества эквивалента, хорошо растворяются в воде, форма вещества удобная для взятия навески.

Первичные стандартные растворы готовят из веществ: Na<sub>2</sub>B<sub>4</sub>O<sub>7</sub>·10H<sub>2</sub>O, Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>, K<sub>2</sub>Cr<sub>2</sub>O<sub>7</sub>, KCl, NaCl, H<sub>2</sub>C<sub>2</sub>O<sub>4</sub>·2H<sub>2</sub>O, Na<sub>2</sub>C<sub>2</sub>O<sub>4</sub>, (CH<sub>2</sub>COOH)<sub>2</sub> и тому подобное.

Концентрацию первичного стандартного раствора рассчитывают, исходя из массы первичного стандартного вещества и объема приготовленного раствора.

Вторичные стандартные растворы или стандартизированные (растворы с установленным титром) - это растворы, концентрацию которых устанавливают по первичным стандартным растворам. Вторичные стандартные растворы готовят из веществ HCl, H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, NaOH, KOH, Ba(OH)<sub>2</sub>, NH<sub>3</sub>·H<sub>2</sub>O и др.

Иногда для стандартизации используют вторичные стандартные растворы, то есть стандартизированные растворы веществ, которые взаимодействуют с титрантом. Например, стандартизацию раствора

соляной кислоты можно проводить с помощью стандартизованного раствора гидроксида натрия.

Стандартизация - это процесс нахождения концентрации активного реагента в растворе, который осуществляется титрованием известного количества вещества. Раствор с точно известной концентрацией химически активного вещества или точно известным титром называется стандартным.

По назначению растворы есть установочные (для стандартизации) и рабочие (для определения концентрации неизвестного вещества) титранты.

### **Вычисления в титриметрическом анализе**

1. Навески вещества  $m(X)$  по известному титру  $T(X)$  раствора:

$$m(X) = T(X) \cdot V(X(p)),$$

где  $V(X(p))$  - объем водного раствора этого вещества  $X$ , далее как  $V(X)$ .

2. Титра раствора по известной навеске вещества:

$$T(X) = m(X) : V(X)$$

3. Молярной концентрации вещества эквивалента по титру раствора:

$$c(f_{\text{экр}}(X)X) = [T(X) \cdot 1000] : M(f_{\text{экр}}(X)X)$$

Вычисления в титриметрическом анализе можно проводить различными способами, но с использованием уравнений химических реакций и формул, с точностью до четырех значащих цифр после запятой, не считая нуля спереди.

### **Вопросы для контроля и самопроверки**

1. Объясните суть и основные операции титриметрического анализа.

2. Сформулируйте и запишите закон эквивалентов.

3. Условия титриметрического анализа.

4. Назовите методы титриметрического анализа по принципу выполнения операций.

5. Укажите методы титриметрического анализа по типу аналитической реакции.

6. Понятие о молярной концентрации вещества и молярной концентрации вещества эквивалента в растворе и их расчеты.

7. Понятие про титр раствора, титр рабочего раствора с анализируемым веществом и их расчеты.

8. Измерительная посуда и ее назначение.

9. Калибровка и проверка измерительной посуды.

10. Первичные стандартные вещества и требования к ним.
11. Первичные стандартные и стандартизированные растворы. Иходные и рабочие (титранты) растворы в титриметрическом анализе.
12. Стандарт-титры в титриметрическом анализе.
13. Понятие о поправочном коэффициенте и его значение.
14. Способы определения содержания определяемого вещества в титриметрическом анализе.
15. Вычисления в титриметрическом анализе.
16. Способы представления результатов анализа в титриметрическом анализе.

## ЗАНЯТИЕ № 18

### Изготовление рабочих растворов метода нейтрализации

#### *Кислотно-основное титрование (протолитометрия)*

Кислотно-основное титрование (протолитометрия) основывается на реакциях переноса протонов (Брьонстед - Лоури) или электронных пар (Льюис) от одной реагирующей частицы к другой частице, присутствующей в растворе.

Основная реакция метода:



Протекание реакций кислотно-основного взаимодействия обусловлено постоянством ионного произведения воды при постоянной температуре.

Реакции кислотно-основного взаимодействия характеризуются большой скоростью и проходят строго стехиометрически.

Методом кислотно-основного титрования можно определять основные классы неорганических соединений (оксиды, гидроксиды, соли (средние, кислые и основные), которые гидролизуют с образованием катионов водорода или гидроксид анионов), неосновные классы неорганических соединений, в частности те соединения, водные растворы которых имеют кислотные свойства (пример: хлороводород - HCl) и их солеобразные соединения, а также органические вещества: электролиты (органические кислоты, основания и их соли) и неэлектролиты (пример: этилацетат, мочеви́на, нитри́лы и т.д.).

Рабочими растворами в методе кислотно-основного титрования являются растворы кислот (например, H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>), веществ с кислотными

свойствами их водных растворов (например, HCl) и щелочей (например, NaOH, KOH). Поэтому различают ацидиметрическое (титрант кислота) и алкалиметрическое (титрант щелочь) титрования.

Титрантами в ацидиметрическом титровании являются водные растворы соляной кислоты с молярной концентрацией 1 моль/дм<sup>3</sup>, 0,5 моль/дм<sup>3</sup>, 0,1 моль/дм<sup>3</sup>, 0,01 моль/дм<sup>3</sup> и растворы серной (VI) кислоты с молярной концентрацией вещества эквивалента 1 моль/дм<sup>3</sup>, 0,1 моль/дм<sup>3</sup>, 0,01 моль/дм<sup>5</sup> ( $f_{\text{экв}}(\text{H}_2\text{SO}_4) = 1/2$ ).

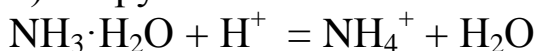
В алкалиметрическом титровании титрантами являются водные растворы NaOH и KOH с молярной концентрацией вещества 1 моль/дм<sup>3</sup>, 0,5 моль/дм<sup>3</sup>, 0,1 моль/дм<sup>3</sup> и 0,01 моль/дм<sup>3</sup>. Реже используют растворы барий гидроксида Ba(OH)<sub>2</sub>.

### **Ацидиметрическое титрование:**

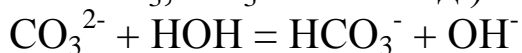
1) титруют сильные основания (например: NaOH, KOH, Ba(OH)<sub>2</sub> и т.д.):



2) титруют слабые основания (например: NH<sub>3</sub>·H<sub>2</sub>O):



3) титруют соли неорганических и органических кислот, которые гидролизуют с образованием OH<sup>-</sup> - ионов (например: Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>, NaHCO<sub>3</sub>, CH<sub>3</sub>COONa т.д.):

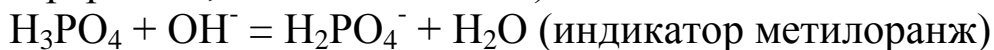


### **Алкалиметрическое титрование:**

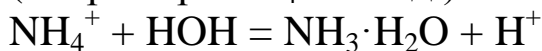
1) титруют сильные кислоты (например: HCl, H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, HNO<sub>3</sub> и т.д.):



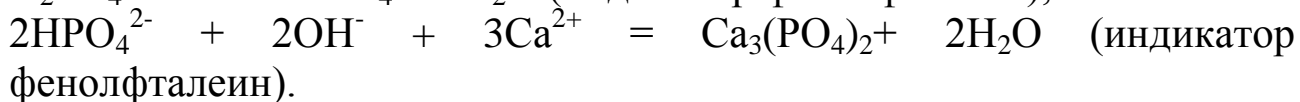
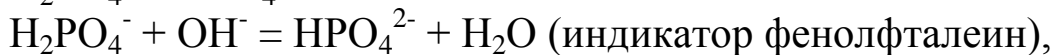
2) титруют слабые кислоты (например: фосфатная (V), уксусная, тартратная, оксалатная и т.д.):



3) титруют соли, которые гидролизуют с образованием ионов H<sup>+</sup> (например: NH<sub>4</sub>Cl и т.д.):



4) титруют кислые соли (например: NaH<sub>2</sub>PO<sub>4</sub>, Na<sub>2</sub>HPO<sub>4</sub> и т.д.):





**Приемы кислотно-основного титрования:** прямое, обратное (титрование остатка), титрование заместителя.

**Способы выполнения операций:** а) пипеткование; б) отдельных навесок.

Первичными стандартными (установочными, исходными) веществами в кислотно-основном титровании выступают:  $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$  (бура),  $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  (щавелевая кислота),  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  (карбонат натрия),  $\text{NaC}_2\text{O}_4$  (оксалат натрия),  $(\text{CH}_2\text{COOH})_2$  (янтарная кислота) (сухие вещества или их водные растворы).

В методах кислотно-основного титрования точка эквивалентности не сопровождается видимым внешним эффектом. Поэтому для определения точки эквивалентности используют индикаторы или физико-химические методы.

Индикаторы в кислотно-основном титровании - это органические соединения, которые изменяют свое строение и физические свойства (цвет) в зависимости от изменения величины рН среды. Поэтому такие индикаторы называют кислотно-основными или рН-индикаторами (например: лакмус, фенолфталеин, метиловый оранжевый, метиловый красный).

Кислотно-основные индикаторы характеризуются интервалом перехода индикатора и показателем титрования.

Интервал значений рН, при котором с изменением рН заметно меняется цвет индикатора, называется интервалом перехода индикатора. Интервал перехода индикатора равен примерно

$$\text{pH} = \text{pK}_{\text{инд}} \pm 1.$$

Интервал перехода индикатора нельзя считать вполне точной характеристикой его, поскольку он зависит от различной интенсивности окраски обеих форм индикатора и от чувствительности глаза аналитика к различным цветам. Но знание интервала перехода индикатора необходимо для правильного выбора индикатора при кислотно-основном титровании.

Индикаторы, которые изменяют окраску в кислой среде, называют сильными. Такие индикаторы в очень разбавленных водных растворах относительно сильно диссоциируют и поэтому окрашенные в цвет ионной формы. Например, метилоранжевый, метилфиолетовый и т.д.

Индикаторы с интервалом перехода при  $\text{pH} > 7$  называют слабыми. Например, фенолфталеин, тимолфталеин и т.д.. Фенолфталеин - это многоосновная органическая кислота, поэтому

обесцвечивается в концентрированных растворах щелочи.

В методе кислотно-основного титрования удобнее характеризовать индикатор показателем титрования. Показатель титрования (обозначение  $pT$ ) - это то значение  $pH$  в пределах интервала перехода индикатора, при котором наблюдается резкое изменение окраски индикатора.

При титровании аналитик добавляет рабочий раствор до тех пор, пока заметит резкое изменение окраски индикатора. Таким образом, величина  $pT$  индикатора определяет значение  $pH$  в титруемом растворе в конце титрования.

Как и интервал перехода индикатора, показатель титрования индикатора не является точной характеристикой его и обычно определяется с точностью до 0,3.

Величина  $pT$  индикатора близка к  $pK_{инд}$  и находится приблизительно внутри интервала перехода этого индикатора. Если индикатор двухцветный (например, метилоранжевый), то величина  $pT$  индикатора мало зависит от концентрации индикатора, поскольку изменение окраски обусловлено резким изменением соотношений молекулярной и ионной форм индикатора, которые имеют разный цвет.

Если индикатор одноцветный (например, фенолфталеин), молекулярная форма которого бесцветная, а ионная - окрашенная в красный цвет, то показатель титрования, а также интервал перехода индикатора в значительной степени зависят от концентрации индикатора. Поэтому для выявления точки эквивалентности в методе кислотно-основного титрования с помощью индикатора фенолфталеина берут 2-3 капли индикатора.

Ниже приводятся значения  $pT$  для наиболее употребляемых индикаторов: лакмус - 7, метилоранжевый - 4, фенолфталеин - 9 (1-2 капли раствора фенолфталеина с массовой долей вещества 0,10%).

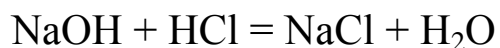
Требования к индикаторам кислотно-основного титрования: видимая окраска небольшого количества индикатора, окраска индикатора резко меняется в небольшом интервале значений  $pH$ , изменение окраски индикатора должна быть обратимо.

### **Правила выбора индикатора**

Индикатор должен быть таким, чтобы  $pT$  его был как можно ближе к значению  $pH$  раствора в точке эквивалентности (т.э.). Пример: выбрать индикатор при титровании сильного основания, например,  $NaOH$  сильной кислотой,  $HCl$ .

**Алгоритм мышления:**

1) Запись уравнения химической реакции между сильным основанием и сильной кислотой:



2) Анализ образованных продуктов химической реакции (В результате титрования образуется соль NaCl, которая не гидролизует и поэтому рН раствора не меняется. Итак, рН раствора в т.э. теоретически равен 7).

3) Анализ условий титрования

Титрования выполняется в обычных условиях (в присутствии углекислого газа (CO<sub>2</sub>), поэтому практически величина значения рН раствора несколько меньше, чем 7, поскольку в растворе присутствует угольная кислота (H<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>), вследствие растворения углекислого газа).

4) Выбор индикатора, рТ которого как можно ближе к величине рН в т.э. В этом случае наиболее подходящий индикатор лакмус (рТ = 7), но в связи с присутствием в растворе угольной кислоты целесообразно взять индикатор метиловый оранжевый с рТ = 4.

**Условия титрования:**

1) титруют всегда с одним и тем же индикатором;  
2) для титрования берут всегда одно и то же количество капель индикатора;

3) титруют всегда до одного и того же цвета индикатора во всех параллельных опытах;

4) придерживаются одного и того же порядка титрования (целесообразно титровать от основания к кислоте, от желтого цвета индикатора, например, метилового оранжевого, до розового).

**Практическое использование метода кислотно-основного титрования**

Методы кислотно-основного титрования характеризуются высокой точностью; погрешность рядовых определений составляет 0,10-0,20%. Рабочие растворы устойчивы при обычных условиях. Для определения т.э. имеется набор разнообразных рН-индикаторов, а также разработаны различные физико-химические методы определения т.э. Поэтому методы кислотно-основного титрования имеют широкое практическое использование, в частности:

а) для приготовления стандартных растворов кислот и оснований;

б) для определения содержания кислот, оснований и солей в растворах;

в) для определения кислотности или щелочности почвы,

кислотности хлеба и молока и т.д..

Для работы используют стандартные растворы кислот и сильных оснований (щелочей).

## ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

### Опыт 1. Изготовление рабочего раствора буры

Бура кристаллизуется с водой. При хранении она может терять определенное количество воды. Поэтому это вещество нужно перекристаллизовывать даже тогда, когда чистота препарата вполне пригодна для работы.

Для добывания буры  $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$  обычно препарат растворяют до насыщения при температуре 55-60 °С (при 60 °С в 50 мл воды растворяется 10 г безводной буры или, примерно, 23 г  $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$ ). Перекристаллизация при высокой температуре недопустима, так как при высокой температуре из раствора выделяется смесь десятиводного гидрата с пятиводным и препарат не будет иметь определенного состава. Насыщенный при 55-60 °С раствор фильтруют и охлаждают. Для ускорения кристаллизации раствор помешивают стеклянной палочкой. При этом выделяются мелкие кристаллы (медленная кристаллизация приводит к выделению больших кристаллов, которые всегда содержат маточный раствор).

Кристаллы буры отфильтровывают, промывают 2-3 раза холодной водой, отжимают между листами фильтровальной бумаги и высушивают на воздухе. Высушивание считается законченным, если при перемешивании мелкие кристаллы не пристают к поверхности стеклянной палочки. Сухой препарат хранят в стаканах с притертыми пробками.

### Опыт 2. Приготовление рабочего раствора соляной кислоты

Из концентрированной соляной кислоты приготавливают примерно 0,1 н. раствор. Для приготовления 1 л 0,1 н. раствора соляной кислоты нужно взять такой объем концентрированной кислоты, в котором содержится 3,65 г хлороводорода. Из таблиц известно, что концентрированная соляная кислота с плотностью  $1,19 \cdot 10^3 \text{ кг/м}^3$  содержит 37,2% хлороводорода. Находим, сколько граммов такой кислоты нужно взять, чтобы содержание хлороводорода составило 3,65 г:

$$100 \text{ г} - 37,2$$

$$x - 3,65;$$

$$\text{откуда } x = 9,81 \text{ (г)},$$

Зная плотность соляной кислоты, находим ее объем (V):

$$V = m / \rho = 9,81 / 1,19 = 8,25 \text{ мл}$$

Отмеряют цилиндром 8,25 мл концентрированной соляной кислоты, разводят примерно до 1 л водой и раствор перемешивают. Концентрацию этого раствора устанавливают бурой.

Уравнение реакции взаимодействия буры с соляной кислотой:



Согласно этому уравнению молярная масса вещества эквивалента буры:

$$M(1/2\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7 \cdot 10\text{H}_2\text{O}) = 1/2 \cdot 381,42 = 190,71 \text{ г/моль}$$

Для установления нормальности рабочего раствора соляной кислоты целиком достаточно 250 мл 0,1 н. раствора буры. Навеску (g) буры для приготовления такого раствора вычисляют так:

$$g = M(1/2\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7 \cdot 10\text{H}_2\text{O}) : (10 \cdot 4) = 4,7677 \text{ г}$$

На аналитических весах взвешивают 4,7677 г буры, переносят ее в мерную колбу на 250 мл и растворяют в воде. Затем доводят водой до метки и хорошо перемешивают. Надо помнить, что бурая довольно плохо растворяется в холодной воде, поэтому лучше перенести навеску в стакан и растворить в горячей воде, раствор перенести в мерную колбу на 250 мл, хорошо промыть стакан и эту воду слить в мерную колбу. Раствор в мерной колбе разводят, охлаждают до комнатной температуры, доводят до метки водой и перемешивают.

Приготовленный раствор буры используют для установления нормальности рабочего раствора соляной кислоты. Если для приготовления раствора буры были взяты точно 4,7677 г сухой соли, то концентрация раствора равна 0,1000н.

Исходные вещества надо взвешивать с точностью до  $\pm 0,0001$  г, а молярную концентрацию вещества эквивалента раствора вычислять с точностью до четвертого десятичного знака.

Чтобы установить молярную концентрацию вещества эквивалента соляной кислоты, берут три конические колбы на 150-200 мл и в каждую из них пипеткой вводят по 25 мл приготовленного раствора буры и по 1-2 капли индикатора - метилового красного или метилоранжа. Раствор титруют приготовленным рабочим раствором соляной кислоты. Из трех результатов берут среднее, если эти результаты отличаются между собой не более чем на 0,1 мл. В противном случае титрование буры соляной кислотой повторяют.

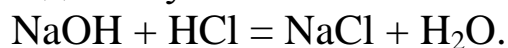
### **Опыт 3. Приготовление и установление молярной концентрации вещества эквивалента рабочего раствора щелочи.**

Гидроксиды натрия и калия всегда содержат примеси воды и карбоната, количество которых зависит главным образом от условий изготовления и хранения препаратов. Поэтому, исходя из навески, нельзя приготавливать раствор щелочи точной концентрации. Чтобы приготовить рабочий раствор щелочи, вычисляют, сколько граммов гидроксида натрия надо взять, чтобы приготовить 1 л 0,1 н. раствора:

$$g = M(\text{NaOH})/10 = 40/10 = 4 \text{ г}$$

На технических весах взвешивают 4,5-5 г гидроксида натрия, обмывают навеску сначала простой, а затем 1-2 раза дистиллированной водой, чтобы отмыть от соды, которая образуется на поверхности кристаллов при хранении реактива, и растворяют в 1 л дистиллированной воды.

Для установления нормальности рабочего раствора щелочи можно использовать титрованный раствор соляной кислоты. Щелочь взаимодействует с соляной кислотой по уравнению:



В этом случае, как уже отмечалось выше, можно использовать как сильные, так и слабые индикаторы. Но, в связи с тем, что щелочи всегда содержат примеси соды, лучше использовать сильный индикатор.

Чтобы установить молярную концентрацию вещества эквивалента щелочи, берут три конические колбы на 150-200 мл и в каждую из них пипеткой вводят по 25 мл титрованного раствора соляной кислоты, добавляют 1-3 капли метилового оранжевого и титруют щелочью. Вычисляют молярную концентрацию вещества эквивалента рабочего раствора щелочи по формуле:

$$N_{\text{NaOH}} = V_{\text{HCl}} \cdot N_{\text{HCl}} / V_{\text{NaOH}}.$$

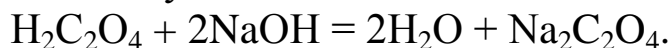
### **Опыт 4. Изготовление рабочего раствора щавелевой кислоты**

Чтобы добыть чистую щавелевую кислоту ( $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ ), приготавливают ее насыщенный раствор в горячей воде. Раствор, если нужно, фильтруют, и фильтрат быстро охлаждают. Выделенные кристаллы отфильтровывают, промывают 1-2 раза холодной водой, отжимают между листами фильтровальной бумаги и высушивают на воздухе. Высушивание считается законченным, если при перемешивании мелкие кристаллы не пристаю

стеклянной палочки. Сухой препарат хранят в стаканах с притертыми пробками.

### **Опыт 5. Установление молярной концентрации вещества эквивалента рабочего раствора щелочи**

Для установления нормальности рабочего раствора щелочи из опыта 3 можно использовать щавелевую кислоту, которая взаимодействует со щелочью:



Из этого уравнения видно, что молярная масса вещества эквивалента щавелевой кислоты равна половине ее молярной массы, то есть

$$M(1/2\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}) = 1/2 \cdot 126,07 = 63,03 \text{ г/моль}$$

Для установления нормальности рабочего раствора щелочи достаточно приготовить 250 мл 0,1 н. раствора щавелевой кислоты. Взвешивают  $63,03/(10 \cdot 4) = 1,5706\text{г}$  перекристаллизованной и высушенной на воздухе щавелевой кислоты, переносят в мерную колбу на 250 мл, растворяют в очищенной от углекислого газа воде, разводят водой до метки и хорошо перемешивают.

Щавелевая кислота относится к слабым кислотам ( $K_1=6,5 \cdot 10^{-2}$ ;  $K_2= 6,1 \cdot 10^{-5}$ ), поэтому в конце титрования раствор будет иметь щелочную реакцию. Итак, при титровании щавелевой кислоты щелочью надо брать слабый индикатор ( $pT > 7$ ). Значение pH раствора в точке эквивалентности вычисляют по формуле:

$$pH = 7 + 1/2 pK_2 + 1/2 \lg c_c.$$

При титровании 0,1 н раствора щавелевой кислоты концентрация соли в конце титрования равна примерно 0,05 н. Поэтому

$$pH = 8,45.$$

Для титрования лучше взять фенолфталеин ( $pT = 9$ ).

Отбирают 25 мл щавелевой кислоты и титруют щелочью в присутствии фенолфталеина до появления бледно малиновой окраски. Титрование выполняют 3 раза, расчеты ведут по среднему объему по формуле:

$$N_{\text{щелочи}} = V_{\text{кислоты}} \cdot N_{\text{кислоты}} / V_{\text{щелочи}}.$$

### **Вопросы для контроля и самопроверки**

1. Объясните суть и основные операции титриметрического анализа.

2. Сформулируйте и запишите закон эквивалентов.
3. Назовите методы титриметрического анализа по принципу выполнения операций.
4. Укажите методы титриметрического анализа по типу аналитической реакции.
5. Понятие о молярной концентрации вещества и молярной концентрации эквивалента вещества в растворе и их расчеты.
6. Измерительная посуда и ее назначение. Калибровка и проверка измерительной посуды.
7. Первичные стандартные вещества и требования к ним.
8. Первичные стандартные и стандартизированные растворы. Исходные и рабочие (титранты) растворы в титриметрическом анализе.
9. Способы определения содержания определяемого вещества в титриметрическом анализе.
10. Вычисления в титриметрическом анализе.
11. Классификация методов кислотно-основного титрования в зависимости от титранта.
12. Алкалиметрическое титрование, его суть, рабочие и исходные растворы.
13. Ацидиметрическое титрование, его суть, рабочие и исходные растворы.
14. Понятие о т.э.
15. Индикаторы методов кислотно-основного титрования, их параметры. Правила выбора индикатора.
16. Кривые титрования и их значение. Вид кривых при титровании раствора HCl раствором NaOH или KOH или наоборот.
17. Неводное титрование и его использование.

## **ЗАНЯТИЕ № 19**

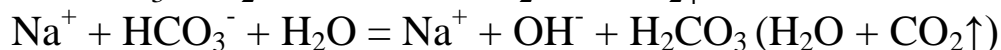
### **Определение содержания гидрокарбоната натрия в питьевой соде ацидиметрическим титрованием**

#### **ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ**

Питьевая сода может содержать различные примеси (хлорид натрия, сульфат натрия). Поэтому при установлении качества препаратов соды определяют содержание гидрокарбоната натрия.



Определение содержания гидрокарбоната натрия в питьевой соде базируется на том, что в водном растворе гидрокарбонат натрия гидролизуется и имеет щелочную реакцию:



При титровании такого раствора рабочим раствором соляной кислоты в точке эквивалентности в нем остается угольная кислота:



Поэтому в этом случае используют индикатор метиловый оранжевый.

Для анализа берут питьевую соду, которая есть в продаже, вычисляют, какая навеска необходима для изготовления 250 мл 0,1 н раствора. Масса эквивалента вещества гидрокарбоната натрия равна его молярной массе, т.е. 84,02 г/моль. Итак, для изготовления 0,1 н раствора соды объемом 250 мл взвешивают  $84,02 \cdot 0,1 \cdot 250 / 1000 = 2,1005$  г  $\text{NaHCO}_3$

На практике делают так: сначала взвешивают на технических весах 2,1 г соды, а затем на аналитических весах с точностью до 0,0001 г. Навеску переносят в мерную колбу на 250 мл и растворяют в дистиллированной воде, доводя до риски уровень жидкости в колбе. Отбирают в коническую колбу вместимостью 150-200 мл 25 мл изготовленного раствора питьевой соды, добавляют 2-3 капли метилового оранжевого и титруют рабочим раствором соляной кислоты. Из трех титрований берут средний результат и делают вычисления:

1. Вычисляют нормальность изготовленного раствора соды:

$$N_{\text{NaHCO}_3} = V_{\text{HCl}} \cdot N_{\text{HCl}} / V_{\text{NaHCO}_3}$$

2. Вычисляют титр раствора соды, то есть массу соды в г в растворе объемом 1 мл:

$$T_{\text{NaHCO}_3} = N_{\text{NaHCO}_3} \cdot M_{\text{экв}}(\text{NaHCO}_3) / 1000, \text{ г/мл},$$

где  $M_{\text{экв}}(\text{NaHCO}_3)$  - молярная масса эквивалента вещества гидрокарбоната натрия, которая равна его молярной массе, т.е. 84,02 г/моль.

3. Вычисляют массу соды в граммах в 250 мл изготовленного раствора:

$$B = T \cdot 250.$$

4. Вычисляют массовую долю гидрокарбоната натрия в питьевой соде, исходя из навески:

$$W_{\text{NaHCO}_3} = B/g \cdot 100\%$$

## ЗАНЯТИЕ № 20

### Определение содержания уксусной кислоты

#### ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

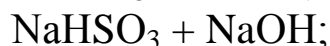
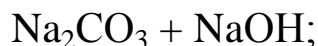
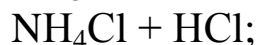
Раствор задачи в мерной колбе емкостью 250 мл разводят водой до метки и перемешивают. Отбирают 20(25) мл этого раствора, переносят в коническую колбу для титрования, добавляют 2-3 капли фенолфталеина и титруют рабочим раствором едкого натра до появления розовой окраски, не исчезающей со временем. Количество уксусной кислоты в граммах вычисляют по формуле:

$$B = \frac{N_{NaOH} \cdot V_{NaOH} \cdot M_{Eкв} \cdot 250}{1000 \cdot V_A},$$

где  $N_{NaOH}$  - концентрация рабочего раствора гидроксида натрия,  $V_{NaOH}$  - объем раствора в мл., который пошел на титрование,  $M_{Eкв}$  - молярная масса эквивалента уксусной кислоты, 250 - общий объем задачи,  $V_A$  - объем раствора, взятый на одно титрование.

#### Вопросы для контроля и самопроверки

1. Для чего используют индикаторы в титриметрическом анализе?
2. Как отличаются понятия интервал перехода и показатель титрования индикатора?
3. В какой цвет окрашены молекулярная и ионная формы индикаторов: метилового оранжевого, метилового красного, лакмуса, фенолфталеина?
4. Какую массу 10% -ного раствора буры надо взять, чтобы приготовить 2 л 0,025 н раствора?
5. Какой объем 92% -ного раствора серной кислоты ( $\rho = 1,824 \text{ г/см}^3$ ) надо взять для приготовления 5 мл 0,01 н раствора этой кислоты?
6. Чему равна молярная масса эквивалента  $\text{H}_3\text{PO}_4$  при титровании едкой щелочью:
  - а) с метиловым оранжевым ( $pT = 4$ );
  - б) с фенолфталеином ( $pT = 9$ ).
7. Определите, какие из приведенных ниже смесей веществ, содержащихся в растворах, имеют буферные свойства:



8. Рассчитайте молярную концентрацию вещества эквивалента растворов:

а) соляной кислоты с титром 0,00294 г/мл;

б) серной кислоты с титром 0,00294 г/мл;

в) буры с титром 0,00572 г/мл.

9. Какую молярную концентрацию имеет раствор гидроксида кальция с титром 0,080 г/мл?

10. Рассчитайте титры:

а) 0,05 н и 0,05 моль/л растворов буры;

б) 0,08 н раствора фосфорной кислоты, если его нормальную концентрацию установлено титрованием:

а) с фенолфталеином ( $\text{pT} = 9$ );

б) с метилоранж ( $\text{pT} = 4$ )?

11. Рассчитать, какой объем 0,2 моль/л раствора едкой щелочи будет потрачено на титрование 15 мл 0,09 моль/л раствора серной кислоты.

## ЗАНЯТИЕ № 21

### Методы окисления - восстановления (оксредметрии)

#### Вопросы для контроля и самопроверки

1. Суть окислительно-восстановительного титрования (оксредметрии).

2. Основные критерии направления и глубины прохождения окислительно-восстановительной реакции.

3. Основные виды окислительно-восстановительного титрования (оксредметрии).

4. Напишите уравнения химических реакций, которые лежат в основе методов окислительно-восстановительного титрования (оксредметрии).

5. Понятие об эквиваленте вещества в реакциях окисления-восстановления.

6. Особенности реакций окисления-восстановления.

7. Требования к реакциям, которые используют в окислительно-восстановительном титровании.

8. Суть титрования калий перманганатом  $\text{KMnO}_4$  (перманганатометрия).

9. Окислительно-восстановительный потенциал калий перманганата  $\text{KMnO}_4$ . Условия титрования калий перманганатом  $\text{KMnO}_4$ .

10. Стандартные (исходные) вещества при титровании калий перманганатом  $\text{KMnO}_4$ .

11. Приготовление раствора калий перманганата  $\text{KMnO}_4$ .

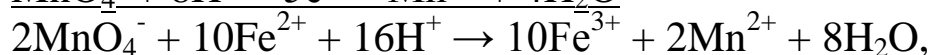
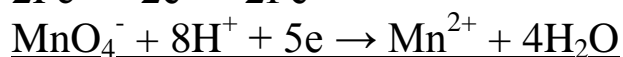
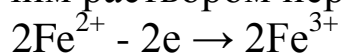
12. Методы титрования восстановителей калий перманганатом  $\text{KMnO}_4$ .

13. Методы титрования окислителей калий перманганатом  $\text{KMnO}_4$ .

## ЗАНЯТИЕ № 22

### Определение железа (II) в растворе соли Мора методом перманганатометрии

Метод основан на взаимодействии солей железа (II) в кислой среде с рабочим раствором перманганата калия по следующему уравнению:



или в молекулярной форме:



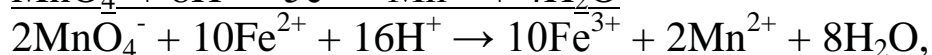
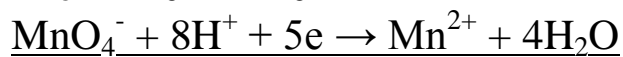
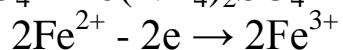
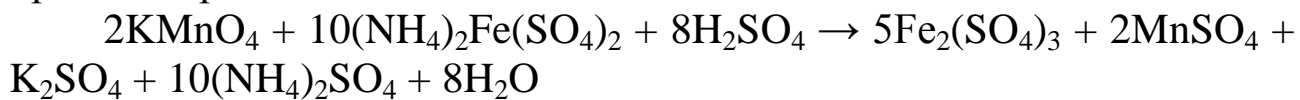
Метод применяется для определения железа в рудах, силикатах и шлаках с большим его содержанием. Данные материалы обрабатывают кислотами для перевода железа в раствор. При этом образуется раствор железа (III). Перед титрованием раствором перманганата калия железо (III) восстанавливается до железа (II) растворами восстановителей (например раствором хлорида станума (олова) (II)).

При титровании раствора соли железа (II) перманганатом калия в точке эквивалентности окраска меняется от желтой (вследствие увеличения содержания ионов  $\text{Fe}^{3+}$ ) до розовой. Этот переход глазом воспринимается нечетко. Поэтому перед титрованием к раствору добавляют ортофосфорную кислоту, которая с ионами  $\text{Fe}^{3+}$  образует

бесцветный фосфатный комплекс:



Определение содержания Fe в растворах соли Мора считают одним из важнейших применений перманганатометрии. Соль Мора имеет состав:  $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4 \cdot \text{FeSO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  или  $(\text{NH}_4)_2\text{Fe}(\text{SO}_4)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ . При титровании перманганатом калия раствора этой соли в кислой среде протекает реакция:



В данном случае эквивалентная масса соли Мора равна ее молярной массе. Поэтому эквивалентная масса железа равна 55,85 г/моль.

Определение содержания железа имеет большое практическое значение, так как соли Мора используют в сельском хозяйстве.

## ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

### ОПЫТ 1.

В мерную колбу вместимостью 100 мл отмеряют немножко (около 2 мл) раствора соли Мора, доводят раствор дистиллированной водой до метки.

Полученным раствором промывают пипетку, переносят 10 мл раствора в коническую колбу вместимостью 250 мл, подкисляют раствор 8-10 мл 2н  $\text{H}_2\text{SO}_4$  и на холоде (при нагревании  $\text{Fe}^{2+}$  окисляется кислородом воздуха до  $\text{Fe}^{3+}$ ) титруют раствором перманганата калия до появления розовой окраски, которая не меняется в течение 2-3 минут. Определение повторяют, отбирая из мерной колбы новые порции раствора. Находят среднее значение и рассчитывают количество граммов железа в исследуемом растворе, выполняя расчеты в такой последовательности:

$$N_{\text{соли Мора}} = (N_{\text{KMnO}_4} \cdot V_{\text{KMnO}_4}) / V_{\text{соли Мора}}$$

где  $N_{\text{KMnO}_4}$  и  $V_{\text{KMnO}_4}$  - нормальность и объем перманганата калия, израсходованного на титрование;  $V_{\text{соли Мора}}$  - объем раствора соли Мора.

### Пример.

Предположим, что на титрование 10,00 мл раствора соли Мора пошло в среднем 12,50 мл 0,05181н раствора перманганата калия. Тогда нормальная концентрация раствора соли Мора:

$$N_{\text{соли Мора}} = 0,05181 \cdot 12,50 / 10,00 = 0,0676.$$

Умножением нормальной концентрации на эквивалентную массу железа, равную молярной массе атомов (55,85 г/моль), мы находим содержание железа в 1 л раствора:

$$Q = N_{\text{соли Мора}} \cdot E_m(\text{Fe}),$$

где Q - содержание железа в 1 л раствора, г

$E_m(\text{Fe})$  - эквивалентная масса железа, равной молярной массе атомов.

Но анализировались лишь 100 мл раствора. Содержание железа в них будет определяться по формуле:

$$g = N_{\text{соли Мора}} \cdot E_m(\text{Fe}) \cdot 0,1;$$

где g - содержание железа в 100 мл раствора, г

В приведенном выше примере содержание железа в 100 мл раствора соли Мора равно:

$$g = 0,06476 \cdot 55,85 \cdot 0,1 = 0,1615 \text{ г}$$

### ОПЫТ 2.

Навеску соли Мора, взвешенную на аналитических весах и рассчитанную для изготовления 0,1 н раствора, растворяют в мерной колбе вместимостью 100 мл в небольшом объеме воды, подкисленной (для предотвращения гидролиза) серной кислотой, и разводят раствор дистиллированной водой до риски. Отбирают изготовленный раствор соли Мора объемом 25 мл в коническую колбу вместимостью 250 мл, добавляют к раствору защитную смесь объемом 15 мл. Эту смесь готовят так: растворяют соль  $\text{MnSO}_4 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$  массой 70 г в 500 мл воды, добавляют 125 мл 85% ортофосфорной кислоты и раствор разводят водой до объема 1 л (смесь добавляют для лучшего наблюдения точки эквивалентности). Исследуемый раствор разводят в два раза водой и титруют рабочим раствором перманганата калия до появления розовой окраски, не исчезающей в течение 2-3 мин. Определение повторяют, отбирая из мерной колбы новые порции раствора. Массовую долю железа (II) в соли рассчитывают по формуле:

$$w_{\text{Fe}} = [(N_{\text{KMnO}_4} \cdot V_{\text{KMnO}_4} \cdot E_m(\text{Fe})) / 1000 \cdot g] \cdot 100\% = [(N_{\text{KMnO}_4} \cdot V_{\text{KMnO}_4} \cdot E_m(\text{Fe})) / 10 \cdot g]\%,$$

где  $N_{\text{KMnO}_4}$  и  $V_{\text{KMnO}_4}$  - нормальность и объем перманганата калия, израсходованного на титрование;

$E_m(\text{Fe})$  - эквивалентная масса железа, равная молярной массе атомов;  
g- навеска соли в граммах.

### Вопросы для контроля и самопроверки

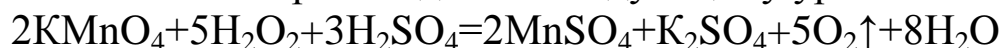
1. Суть окислительно-восстановительного титрования (оксредметрии).
2. Основные критерии определения направления и глубины прохождения окислительно-восстановительной реакции.
3. Основные виды окислительно-восстановительного титрования (окередметрии).
4. Напишите уравнения химических реакций, которые лежат в основе методов окислительно-восстановительного титрования (оксредметрии).
5. Понятие о эквиваленте вещества в реакциях окисления-восстановления.
6. Особенности реакций окисления-восстановления.
7. Требования к реакциям, которые используют в окислительно-восстановительном титровании (оксредметрии).
8. Суть титрования калий перманганатом (VII)  $\text{KMnO}_4$  (перманганатометрия).
9. Окислительно-восстановительный потенциал калий перманганата (VII)  $\text{KMnO}_4$ .
10. Условия титрования калий перманганатом (VII)  $\text{KMnO}_4$ .
11. Стандартные (исходные) вещества при титровании калий перманганатом (VII)  $\text{KMnO}_4$ .
12. Приготовление раствора калий перманганата (VII)  $\text{KMnO}_4$ .
13. Методы титрования восстановителей калий перманганатом (VII)  $\text{KMnO}_4$ .
14. Методы титрования окислителей калий перманганатом (VII)  $\text{KMnO}_4$ .
15. Назовите окислители и восстановители, которые определяют титрованием калий перманганатом (VII)  $\text{KMnO}_4$ .
16. Правила работы с бюреткой при титровании калий перманганатом (VII)  $\text{KMnO}_4$ .
17. Недостатки и проблемы при титровании калий перманганатом (VII)  $\text{KMnO}_4$ .
18. Объясните роль среды при титровании калий перманганатом (VII)  $\text{KMnO}_4$ .

19. Покажите электронное строение молекул тех кислот, которые можно использовать в окислительно-восстановительном титровании (оксредметрии) для создания среды.

## ЗАНЯТИЕ № 23

### Перманганатометрическое определение перекиси водорода

В этом методе используются восстановительные свойства перекиси водорода. Реакция между перекисью водорода и перманганатом калия происходит по следующему уравнению:



### ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Раствор задачи в мерной колбе на 100 мл разбавляют дистиллированной водой до метки и перемешивают. Отбирают пипеткой 20(25) мл этого раствора, переносят в колбу для титрования, добавляют 10-15 мл серной кислоты (1:4) и титруют рабочим раствором перманганата (без нагрева) до появления розовой окраски, не исчезающей в течение 1 мин. Количество перекиси в граммах рассчитывают по формуле:

$$B = \frac{N_{\text{KMnO}_4} \cdot V_{\text{KMnO}_4} \cdot M_{\text{Экв}} \cdot 100}{1000 \cdot V_A},$$

где  $N_{\text{KMnO}_4}$  - концентрация рабочего раствора перманганата калия,  $V_{\text{KMnO}_4}$  - объем раствора в мл., который пошел на титрование,  $M_{\text{Экв}}$  - молярная масса эквивалента перекиси водорода, 100 - общий объем задачи,  $V_A$  - объем раствора задачи, взятый на одно титрование.

## ЗАНЯТИЕ № 24

### Иодометрическое определение ионов меди

### ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

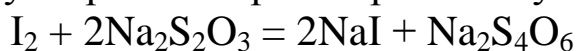
К раствору задачи в мерной колбе емкостью 100 мл добавляют 3-5 мл 2н уксусной кислоты, доливают дистиллированной водой до метки и перемешивают. Отбирают пипеткой 20-25 мл этого раствора



в коническую колбу на 250 мл, добавляют 10-15 мл йодида калия. При этом происходит такая реакция:



Содержимое колбы хорошо перемешивают. Через 2-3 мин йод, выделившийся титруют рабочим раствором тиосульфата натрия:



После того, как бурая окраска раствора станет светлее, доливают 2-3 мл раствора крахмала и продолжают титровать до тех пор, пока одна капля раствора тиосульфата не изменит цвет раствора из темно-синего на желто-белый (осадок йодистой меди).

Количество ионов меди в растворе задачи, выраженное в граммах, вычисляют по формуле:

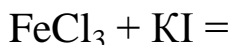
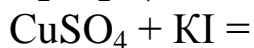
$$B = \frac{N_{\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3} \cdot V_{\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3} \cdot M_{\text{Экв}} \cdot 100}{1000 \cdot V_A},$$

где  $N_{\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3}$  - концентрация рабочего раствора тиосульфата натрия,  $V_{\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3}$  - объем раствора в мл., который пошел на титрование,  $M_{\text{Экв}}$  - молярная масса эквивалента меди, 100 - общий объем задачи.

$V_A$  - объем раствора, взятый на одно титрование (аликвотная часть).

### Вопросы для контроля и самопроверки

1. Составьте уравнения реакций, происходящих между такими веществами, и укажите молярные массы эквивалентов:



2. Каким образом можно предусмотреть возможность прохождения реакции в нужном направлении?

3. Укажите свойства стандартного окислительно-восстановительного потенциала.

4. Какие индикаторы используются в методах окисления - восстановления?

5. Какие восстановители применяют для предварительного восстановления определяемых элементов?
6. Назовите особенности перманганатометрического и йодометрического методов определения веществ.
7. Приведите формулу для расчета окислительно-восстановительного потенциала системы в точке эквивалентности.
8. Почему перманганатометрическое определение ряда восстановителей ( $\text{Fe}^{2+}$ ,  $\text{C}_2\text{O}_4^{2-}$ ,  $\text{H}_2\text{O}_2$  т.д.) выполняют в кислой среде? Какую кислоту лучше использовать при этом: хлорную, нитратную или сульфатную?
9. Можно ли приготовить рабочие растворы перманганата калия и тиосульфата натрия, исходя из точной навески веществ без установления их концентрации по исходным веществам?
10. Анализ был выполнен по приведенным ниже методикам. Результат анализа оказался неверным. Какая причина
  - а) при установлении концентрации раствора перманганата калия к раствору щавелевой кислоты определенной концентрации добавили 1 мл раствора серной кислоты (1:4) и смесь оттитровали раствором перманганата калия;
  - б) исследуемый раствор перекиси водорода развели горячей водой, добавили 10-15 мл концентрированной соляной кислоты и оттитровали раствором перманганата до достижения точки эквивалентности;
  - в) при йодометрическом определении меди раствор сульфата меди подкислили соляной кислотой, нагрели, добавили 3-4 г иодида калия и оттитровали иод тиосульфатом?

## **ЗАНЯТИЯ № 25**

### **Комплексонометрическое определение содержания ионов магния**

#### **ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ**

Раствор задачи в мерной колбе на 100 мл доводят до метки водой и хорошо перемешивают. Затем отбирают 20(25) мл, переносят в коническую колбу для титрования, добавляют 5 мл аммиачного буферного раствора и несколько капель индикатора эриохромчерного до появления заметного, но не очень темного вишнево-красного

цвета. После этого титруют рабочим раствором трилона Б до изменения окраски с вишнево-красного на синий.

Количество магния в растворе рассчитывают по формуле:

$$B = \frac{N_{тр} \cdot V_{тр} \cdot M_{Экв} \cdot 100}{1000 \cdot V_A},$$

где  $N_{тр}$  - концентрация рабочего раствора трилона Б,  $V_{тр}$  - объем раствора в мл., который пошел на титрование,  $M_{Экв} = 12$  г/моль - молярная масса эквивалента магния, 100 - общий объем задачи.  $V_A$  - объем раствора, взятый на одно титрование.

### Вопросы для контроля и самопроверки

1. Каким требованиям должны соответствовать реакции осаждения, используемые в объемном анализе?
2. Рассчитать растворимость осадка  $Ca_3(PO_4)_2$  в воде.  $PP_{Ca_3(PO_4)_2} = 2 \cdot 10^{-29}$ .
3. Рассчитать концентрацию ионов  $Sr^{2+}$  в растворе, если концентрация ионов  $F^-$  равна 0,001 моль/л.  $PP_{SrF_2} = 2,5 \cdot 10^{-9}$ .
4. Чем характеризуется точка эквивалентности в объемно-аналитическом методе осаждения?
5. Рассчитать концентрацию ионов в точке эквивалентности при аргентометричном определении  $SCN^-$ .  $PP_{AgSCN} = 1,1 \cdot 10^{-12}$ .
6. Какие анионы и катионы мешают определению хлоридов по методу Мора? Объясните почему.
7. Для определения каких ионов применяется метод Фольгарда? Назовите рабочие растворы и индикатор этого метода.
8. В чем преимущества метода Фольгарда по сравнению с методом Мора?
9. Определите содержание серебра в сплаве, если на титрование раствора, образовавшегося после растворения 0,5 г сплава в азотной кислоте, потрачено 20 мл 0,1 н раствора  $NH_4SCN$ .
10. Сколько граммов  $BaCl_2$  содержится в 250 мл раствора, если после доливки до 25,0 мл этого раствора 40,0 мл 0,102 н раствора  $AgNO_3$  на титрование избытка нитрата серебра израсходовано 15 мл 0,0968 н раствора  $NH_4SCN$ ?
13. Почему при трилонометрическом определении магния с индикатором эриохромчорным Т окраска раствора в точке эквивалентности меняется с винно-красного цвета на синий?
14. Чем объясняется широкое применение трилона Б для объемного определения кальция, магния и других металлов?

## ЗАДАНИЕ ДЛЯ САМОСТОЯТЕЛЬНОЙ РАБОТЫ

1. Практическое использование методов аналитической химии в медицине, растениеводстве, животноводстве. Значение и перспективы развития аналитической химии.
2. Место аналитической химии среди химических дисциплин. История аналитической химии.
3. Основные тенденции развития аналитической химии.
4. Аналитическая химия и государственные стандарты.
5. Биоаналитические и биохимические методы анализа.
6. Жизнь и деятельность выдающегося украинского химика А.К.Бабка.
7. Основные положения теории сильных электролитов. Активность иона. Ионная сила раствора. Значение теории электролитической диссоциации и теории сильных электролитов для аналитической химии.
8. Окислители и восстановители в качественном анализе. Роль среды в окислительно-восстановительных реакциях. Суть метода электронного баланса.
9. Реакции с участием координационных соединений. Значение координационных соединений в качественном анализе. Пути разрушения комплексных соединений.
10. Предложить схему разделения смеси двух катионов, написать уравнения химических реакций. Указать условия, признаки, тип реакций, мешающие ионы. Охарактеризовать аналитические признаки полученных соединений (агрегатное состояние, окраску, растворимость в воде, кислотах, щелочах, силу электролита, кислотно-основные и окислительно-восстановительные свойства, способность гидролизировать).
11. Предложить схему разделения смеси двух анионов, написать уравнения химических реакций. Указать условия, признаки, тип реакций, мешающие ионы. Охарактеризовать аналитические признаки полученных соединений (агрегатное состояние, окраску, растворимость в воде, кислотах, щелочах, силу электролита,

кислотно-основные и окислительно-восстановительные свойства, способность гидролизировать).

12. Суть метода осаждения. Форма осаждения и требования к ней. Гравиметрическая форма и требования к ней. Пути получения гравиметрической формы.

13. Понятие о титре раствора, титр рабочего раствора по анализируемому веществу и их расчеты.

14. Способы определения содержания определяемого вещества в титриметрическом анализе. Вычисления в титриметрическом анализе. Способы представления результатов анализа в титриметрическом анализе.

15. Титрование в неводных средах и его значение.

16. Стандартные (исходные) вещества при титровании калий перманганатом (VII)  $\text{KMnO}_4$ . Приготовление стандартного раствора калий перманганата (VII)  $\text{KMnO}_4$ .

17. Йодометрия.

18. Объемно-аналитические методы осаждения.

19. Объемно-аналитические методы комплексообразования.

20. Фотометрические методы анализа.

## УЧЕБНЫЙ ПРОЕКТ

- Составление *текста задачи тестового контроля по теме "Анализ катионов I и II аналитической группы"*.
- Составление *текста задачи тестового контроля по теме "Анализ катионов III и IV аналитической группы"*.
- Составление *текста задачи тестового контроля по теме "Анализ катионов V и VI аналитической группы."*
- Составление *текста задачи тестового контроля по теме "Анализ анионов"*
- Составление *текста задачи тестового контроля по теме "Анализ сухой соли"*
- Составление *текста задачи тестового контроля по теме "Гравиметрический анализ."*
- Составление *текста задачи тестового контроля по теме "Объемные методы количественного анализа"*.
- Составление *текста задачи тестового контроля по теме "Физико-химические методы анализа"*.

***Текст задания тестового контроля не обходимо разрабатывать по следующим исходным данным:***

- В задании должно быть разработано 5 блоков по 8 вопросов в каждом.
- Вопросы каждого блока должны касаться материала определенной темы модуля.
- На каждый вопрос должен быть только один правильный ответ.
- На каждый блок вопросов необходимо составить 10 альтернативных ответов, среди которых должны быть и все правильные ответы на вопросы блока.
- На несколько вопросов блока может быть одинакова ответ.
- Неправильные ответы должны иметь физический смысл.
- Вопросы в блоке и ответы на них должны быть пронумерованы, соответственно, от 1 до 8 и от 0 до 9.

- Вопросы в задании должны быть дифференцированы по сложности, то есть в нем нужно использовать легкие, средние и тяжелые для выполнения проблемы.

## РАСПРЕДЕЛЕНИЕ БАЛЛОВ, КОТОРЫЕ ПОЛУЧАЮТ СТУДЕНТЫ

<b>Модуль 1</b>																			Модуль 2 (учебный проект)	Итогов ое тестиро -вание	Сумма
<b>Поточное тестирование и самостоятельная работа</b>																					
Содержательный модуль 1									Содержательный модуль 2												
T 1	T 2	T 3	T 4	T 5	T 6	T 7	T 8	T 9	T 10	T 11	T 12	T 13	T 14	T 15	T 16	T 17	T 18	T 19	30	20	200
5	5	5	5	5	5	5	5	5	20	10	10	5	10	10	10	10	10	10			

### Шкала оценивания:

$\Sigma$ баллов	%	По национальной шкале	По шкале ЕКТС
179 -200	90 -100	отлично	<b>A</b>
163 -178	82 - 89	хорошо	<b>B</b>
149 -162	75 - 81	хорошо	<b>C</b>
137 -148	69 - 74	удовлетворительно	<b>D</b>
119 -136	60 - 68	удовлетворительно	<b>E</b>
69 - 118	35 - 59	неудовлетворительно с возможностью повторной сдачи	<b>FX</b>
1-68	1 - 34	неудовлетворительно с обязательным повторным курсом	<b>F</b>

## РЕКОМЕНДОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

### Базовая

1. Жаровський Ф. Г. Аналітична хімія / Ф. Г. Жаровський, А. Т. Пилипенко, І. В. П'ятницький – К.: Вища школа, 1982. – 544 с.
2. Сегеда А. С. Аналітична хімія. Якісний аналіз / А. С. Сегеда – К.: ЦУЛ, Фітосоціоцентр. – 2002. – 524 с.
3. Сегеда А. С. Аналітична хімія. Якісний і кількісний аналіз. – Навчально-методичний посібник / А. С. Сегеда – К.: ЦУЛ, Фітосоціоцентр. – 2003. – 312 с.
4. Сегеда А. С. Аналітична хімія. Кількісний аналіз / А. С. Сегеда – К.: ЦУЛ, Фітосоціоцентр. – 2006. – 544 с.
5. Луцевич Д. Д. Аналітична хімія: підручник / Д. Д. Луцевич, А. С. Мороз, О. В. Грибальська – К.: Медицина, 2009. – 416 с., іл.

### Дополнительная

1. Астафуров В. И. Основы химического анализа / В. И. Астафуров – Москва: Просвещение, 1982.
2. Васильев В. П. Сборник вопросов и задач по аналитической химии / В. П. Васильев – Москва: Высшая школа, 1976.
3. Жванко Ю.Н. Аналитическая химия и технологический контроль в общественном питании / Ю. Н. Жванко, Г. В. Панкратова, З. И. Мамедова – Москва: Высшая школа, 1989.
4. Романова Н. В. Основы химического анализа / Н. В. Романова – К.:Наука, 1998.
5. Сборник вопросов и задач по аналитической химии. Под ред. В. П. Васильева. – Москва: Высшая школа, 1976.
6. Ярославцев А. А. Сборник задач и упражнений по аналитической химии / А. А. Ярославцев – Москва: Высшая школа, 1979.

### Информационные ресурсы

1. <http://www.websib.ru/noos/chemistry.htm>. Химическая литература.
2. <http://www.chemistryenc.h11.ru/statiorg/spiorg.htm>. Химическая



ЭНЦИКЛОПЕДИЯ.

3. <http://www.anriintern.com/chemistry>. Химическая литература.
4. <http://www.chemport.ru>. Химический портал. Словарь.
5. <http://chemister.fannet.ru/Books/Chembooks>. Химическая литература.
6. <http://chembook.narod.ru>. Химическая литература.

## Содержание

Предисловие	3
Программа учебной дисциплины «Аналитическая химия»	5
Техника безопасности в химической лаборатории и меры по оказанию первой медицинской помощи	16
Занятие № 1. Правила работы в химической лаборатории. Химическая посуда	19
Занятие №2. Закон действующих масс как теоретическая основа аналитической химии. Теория электролитической диссоциации.	32
Занятие №3. Закон действующих масс и процессы гидролиза в химическом анализе.	32
Занятие №4. Буферные растворы	33
Занятие №5. Закон действующих масс и гетерогенные процессы в химическом анализе.	42
Занятие №6. Изучение реакций на катионы I и II аналитической группы	42
Занятие №7. Изучение реакций на катионы III аналитической группы	49
Занятие №8. Окислительно-восстановительные процессы в химическом анализе.	55
Занятие №9. Закон действующих масс и процессы комплексообразования в химическом анализе.	55
Занятие №10. Изучение реакций на катионы III и IV аналитической группы	56
Занятие №11. Изучение реакций на катионы IV и V аналитической группы	59
Занятие №12. Анализ смеси катионов IV - VI аналитических групп.	66
Занятие №13. Анионы. Изучение реакций на анионы.	70
Занятие №14. Анализ смеси анионов I, II и III аналитических групп.	76
Занятие №15. Анализ неизвестного индивидуального вещества.	79
Занятие №16. Основные гравиметрические приборы. Аналитические весы.	83
Занятие №17. Способы определения содержания вещества в титриметрическом анализе. Расчеты в титриметрическом анализе.	100
Занятие №18. Изготовление рабочих растворов метода нейтрализации	103
Занятие №19. Определение содержания гидрокарбоната натрия в питьевой соде ацидиметрическим титрованием.	112
Занятие №20. Определение содержания уксусной кислоты.	114
Занятие №21. Методы окисления - восстановления (оксредметрии).	115
Занятие №22. Определение железа (железа) (II) в растворе соли Мора методом перманганатометрии.	116
Занятие №23. Перманганатометрическое определение перекиси водорода.	120
Занятие №24. Иодометрическое определение ионов меди.	120
Занятие №25. Комплексонометрическое определение содержания ионов магния.	122
Задания для самостоятельной и индивидуальной работы	124
Литература	128

Галушко С.Н.

АНАЛИТИЧЕСКАЯ ХИМИЯ  
Учебное пособие

*Адреса редакції: Уманський державний педагогічний університет імені Павла  
Тичини, природничо-географічний факультет  
вул. Садова, 2, м. Умань, 20300, Україна*

Підписано до друку 01.09.2016 р. Формат 60x90/16.  
Ум.друк. арк. 2,6. обл.-вид.арк. 3,6  
Папір офісний. Гарнітура Times.  
Наклад 100 прим.

Віддруковано Видавництво „АЛМІ”  
Свід.ДК – 74 від 01.06.2000 р.  
20300, м.Умань, вул..Садова,4; тел/факс (04744) 5-26-70  
e-mail: [almi@ck.ukrtel.net](mailto:almi@ck.ukrtel.net)