

МИНИСТЕРСТВО ОБРАЗОВАНИЯ И НАУКИ РОССИЙСКОЙ ФЕДЕРАЦИИ
федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение
высшего образования
«АЛТАЙСКИЙ ГОСУДАРСТВЕННЫЙ УНИВЕРСИТЕТ»
КОЛЛЕДЖ АЛТАЙСКОГО ГОСУДАРСТВЕННОГО УНИВЕРСИТЕТА
Отделение природопользования, сервиса и туризма

АНАЛИТИЧЕСКАЯ ХИМИЯ

Методические указания к лабораторным работам
для студентов специальности 20.02.01 Рациональное использование природохозяйственных
комплексов



Барнаул 2018

Составители: преподаватель высшей категории А.П. Гердт,
к.х.н., доцент Л.В. Щербакова

Представленное пособие является методическим указанием к выполнению лабораторных работ по курсу «Аналитическая химия» для студентов, обучающихся по специальности 20.02.01 «Рациональное использование природохозяйственных комплексов». Перечень лабораторных работ удовлетворяет требованиям федерального государственного образовательного стандарта, последовательность изложения работ соответствует рабочей программе курса.

СОДЕРЖАНИЕ

ВВЕДЕНИЕ	4
ОСНОВНЫЕ ПРАВИЛА И ОРГАНИЗАЦИЯ РАБОТЫ В ЛАБОРАТОРИИ АНАЛИТИЧЕСКОЙ ХИМИИ	5
ЛАБОРАТОРНАЯ РАБОТА № 1. КАЧЕСТВЕННЫЕ РЕАКЦИИ КАТИОНОВ I, II, III ГРУППЫ	7
ЛАБОРАТОРНАЯ РАБОТА № 2. КАЧЕСТВЕННЫЕ РЕАКЦИИ КАТИОНОВ IV, V, VI ГРУППЫ	14
ЛАБОРАТОРНАЯ РАБОТА № 3. КАЧЕСТВЕННЫЕ РЕАКЦИИ АНИОНОВ	23
ЛАБОРАТОРНАЯ РАБОТА № 4. ОПРЕДЕЛЕНИЕ СОДЕРЖАНИЯ СЕРНОЙ КИСЛОТЫ МЕТОДОМ КИСЛОТНО-ОСНОВНОГО ТИТРОВАНИЯ	33
ЛАБОРАТОРНАЯ РАБОТА № 5. ОПРЕДЕЛЕНИЕ ПЕРОКСИДА ВОДОРОДА МЕТОДОМ ОКИСЛИТЕЛЬНО-ВОССТАНОВИТЕЛЬНОГО ТИТРОВАНИЯ	35
ЛАБОРАТОРНАЯ РАБОТА № 6. ОПРЕДЕЛЕНИЕ ОБЩЕЙ ЖЕСТКОСТИ ВОДЫ МЕТОДОМ КОМПЛЕКСОМЕТРИЧЕСКОГО ТИТРОВАНИЯ	36
ЛАБОРАТОРНАЯ РАБОТА № 7. ОПРЕДЕЛЕНИЕ СОДЕРЖАНИЯ КРИСТАЛЛИЗАЦИОННОЙ ВОДЫ В ХЛОРИДЕ БАРИЯ МЕТОДОМ ГРАВИМЕТРИИ	37
ЛАБОРАТОРНАЯ РАБОТА № 8. ОПРЕДЕЛЕНИЕ СОДЕРЖАНИЯ СУЛЬФАТ-ИОНОВ МЕТОДОМ ГРАВИМЕТРИИ	38
ЛАБОРАТОРНАЯ РАБОТА № 9. ФОТОМЕТРИЧЕСКОЕ ОПРЕДЕЛЕНИЕ СОДЕРЖАНИЯ ХРОМА (VI)	40
ЛАБОРАТОРНАЯ РАБОТА № 10. ФОТОМЕТРИЧЕСКОЕ ОПРЕДЕЛЕНИЕ СОДЕРЖАНИЯ ЖЕЛЕЗА (III)	41
ЛАБОРАТОРНАЯ РАБОТА № 11. ОПРЕДЕЛЕНИЕ СУЛЬФАТ-ИОНА ТУРБИДИМЕТРИЧЕСКИМ МЕТОДОМ	42
ЛАБОРАТОРНАЯ РАБОТА № 12. ГРАДУИРОВКА СТЕКЛЯННОГО ИОНОСЕЛЕКТИВНОГО ЭЛЕКТРОДА И ИЗМЕРЕНИЕ pH ПРЯМЫМ ПОТЕНЦИОМЕТРИЧЕСКИМ МЕТОДОМ	43
ЛАБОРАТОРНАЯ РАБОТА № 13. ПРЯМОЕ ПОТЕНЦИОМЕТРИЧЕСКОЕ ОПРЕДЕЛЕНИЕ КОНЦЕНТРАЦИИ ИОНОВ ВОДОРОДА И pH РАСТВОРА	44
ЛАБОРАТОРНАЯ РАБОТА № 14. КУЛОНОМЕТРИЧЕСКОЕ ОПРЕДЕЛЕНИЕ ХЛОРИД ИОНОВ В РАСТВОРЕ	45

ВВЕДЕНИЕ

Учебная дисциплина «Аналитическая химия» входит в профессиональный цикл общепрофессиональных дисциплин. Изучается студентами в течение 3-го и 4-го учебных семестров II курса. Изучение аналитической химии занимает особое место в системе подготовки будущих химиков-экологов.

В результате освоения учебной дисциплины обучающийся должен уметь:

- выбрать метод анализа, исходя из особенностей анализируемой пробы;
- выполнять эксперимент и оформлять результаты эксперимента;
- проводить расчеты, используя основные правила и законы аналитической химии.

В результате освоения учебной дисциплины обучающийся должен знать:

- теоретические основы аналитической химии;
- разделение и основные реакции, используемые для качественного химического анализа;
- основные виды реакций, используемых в количественном анализе;
- причинно-следственную связь между физическими свойствами и химическим составом систем;
- принципиальное устройство приборов, предназначенных для проведения физико-химических методов анализа;
- правила техники безопасности при выполнении лабораторных работ.

Выполнение лабораторных работ является составной частью изучения дисциплины «Аналитическая химия». При выполнении лабораторной работы студент обязан вести рабочий (лабораторный) журнал, который предназначен для всех наблюдений за ходом эксперимента и полученных результатов. Для защиты лабораторных работ студенты оформляют отчет. Каждая лабораторная работа начинается с ее номера и названия и оформляется с нового листа. В отчете по каждой лабораторной работе обязательно пишется:

1. Цель и краткое теоретическое введение (описывается объект исследования и применяемые методы);

2. Практическая часть (методика опыта со всеми ее изменениями, если таковые имеются; полученные результаты или наблюдения, уравнение реакции, если проводилось какое-либо взаимодействие). При необходимости в практической части зарисовывают схему установки или прибора данного опыта;

3 Выводы о проделанной работе (анализируются полученные результаты). При защите отчета студенту необходимо объяснить полученные результаты, сделать выводы.

При выполнении работ обязательным является соблюдение правил записи результатов измерения и указание единиц измерения, проведения Q-теста для исключения грубых промахов, если имеется достаточная выборка – 4 и более результатов параллельных измерений; проведения статистической обработки результатов анализа: расчет среднего, среднеквадратичного отклонения, доверительного интервала, оценка погрешности.

Объем выполненных лабораторных работ заканчивается допуском к экзамену по изучаемой дисциплине.

ОСНОВНЫЕ ПРАВИЛА И ОРГАНИЗАЦИЯ РАБОТЫ В ЛАБОРАТОРИИ АНАЛИТИЧЕСКОЙ ХИМИИ

От правильной организации работы и рабочих мест в аналитической лаборатории, использования современных аналитических приборов, высококачественных химических реактивов и новейших методик анализа, а также от профессиональной подготовки аналитика во многом зависит качество проводимых анализов. Необходимо отметить, что химик-аналитик в своей работе каждый день сталкивается с различным оборудованием, дорогостоящими приборами, лабораторной посудой, с обширным ассортиментом химических реактивов. Все это заставляет его постоянно совершенствовать организацию своей работы в лаборатории, строго соблюдать правила техники безопасности. Особенно это касается работы с разнообразными химическими реактивами, подавляющее большинство которых ядовито.

ТЕХНИКА БЕЗОПАСНОСТИ В ЛАБОРАТОРИИ АНАЛИТИЧЕСКОЙ ХИМИИ

1. Работать одному в лаборатории строго запрещается.
2. Нельзя работать в лаборатории без халата. Он должен быть сшит только из хлопчатобумажной ткани.
3. На лабораторном столе нельзя держать посторонние вещи (портфель, сумку, головной убор, одежду, книги и т. д.). Для них следует отвести специальное место.
4. В лаборатории категорически запрещается пить воду, принимать пищу, курить.
5. Работая в лаборатории, следует соблюдать тишину, чистоту и порядок на рабочем месте.
6. Приступая к анализу, следует предварительно ознакомиться со свойствами веществ, необходимых для работы.
7. Необходимо внимательно прочитать надпись на этикетке посуды, в которой содержится вещество, необходимое для работы. Пользоваться реактивами без этикеток (или с нечетко написанными этикетками) запрещается.
8. Нельзя брать химические вещества незащищенными руками. Сыпучие реактивы следует отбирать сухим шпателем или специальной ложкой.
9. Категорически запрещается всасывать ртом в пипетку растворы.
10. Измельчение твердых гидроксидов калия, натрия, кальция, а также сульфида натрия разрешается проводить только в вытяжном шкафу. При этом необходимо надеть защитные очки и резиновые перчатки, а волосы накрыть косынкой (шапочкой).
11. С ядовитыми, раздражающими органы дыхания и сильно пахнущими веществами необходимо работать только в вытяжном шкафу. При этом следует надеть защитные очки и резиновые перчатки, а при необходимости — противогаз.
12. Не пробуйте химические вещества на вкус. При исследовании запаха жидкости нужно осторожно направлять к себе ее пары легким движением ладони.
13. Концентрированные кислоты, щелочи, ядовитые и сильно пахнущие вещества следует хранить в хорошо вентилируемом вытяжном шкафу. Концентрированные соляную и азотную кислоты разрешается переливать (добавлять) только в вытяжном шкафу. Там же производится нейтрализация кислот аммиаком, а также работа с сероводородом.
14. При разбавлении кислоты (особенно серной) необходимо осторожно, небольшими порциями, при постоянном перемешивании прибавлять ее к воде (а не наоборот). При этом глаза должны быть защищены очками.
15. Металлический натрий нужно обязательно хранить под слоем керосина (толуола, ксилола), не содержащего воду.
16. Растворение проб в кислотах или щелочах следует проводить только в вытяжном шкафу.

17. Выпаривание растворов при определении кремниевой кислоты и удаление солей аммония разрешается только в вытяжном шкафу.
18. Работа с плавиковой кислотой допускается только после дополнительного инструктажа по технике безопасности. При этом работа проводится в вытяжном шкафу, стекла которого смазаны вазелином.
19. Работу с органическими растворителями (эфир, спирт, ацетон, бензол и др.) следует проводить вдали от источника открытого огня (горелки, электрические плитки, муфельные печи).
20. Нагревая фильтраты на электрической плитке или водяной бане, необходимо их тщательно перемешивать во избежание выброса кипящей жидкости в лицо.
21. Нельзя держать при нагревании пробирку или колбу отверстием к себе или в сторону стоящего рядом человека.
22. Легковоспламеняющиеся и взрывоопасные жидкости нужно обязательно хранить в металлических шкафах в количестве, не превышающем ежедневной потребности. Ключи от этих шкафов должны находиться у заведующего лабораторией.
23. Работа с незаземленными электроприборами запрещена!
24. Будьте осторожны при работе с центрифугой. Устанавливаемые пробирки должны быть попарно уравновешены. Не прикасайтесь руками к вращающемуся ротору центрифуги. Нельзя включать центрифугу со снятой предохранительной крышкой.
25. Не выбрасывайте в раковину бумагу, фильтры, вату, стекло от разбитой химической посуды.
26. Бережно и аккуратно обращайтесь с лабораторной посудой, приборами и предметами оборудования. Старайтесь разумно экономить реактивы, воду, газ и электроэнергию.
27. Перед уходом из лаборатории обязательно вымойте руки с мылом и вытрите их чистым полотенцем.
28. Уходя из лаборатории, проверьте, выключены ли вода и электроэнергия на вашем рабочем месте.

ПРАВИЛА ПОВЕДЕНИЯ ПРИ НЕСЧАСТНЫХ СЛУЧАЯХ

1. При ожоге концентрированными кислотами необходимо промыть обожженное место струей воды, а затем – 2 - 3% раствором соды.
2. При ожоге едкими щелочами пострадавшее место промыть водой до полного удаления щелочи, а затем – 2 - 3%-ным раствором борной или уксусной кислоты. При химических ожогах глаза необходимо осторожно промыть водой и оказать первую медицинскую помощь пострадавшему (при необходимости вызвать «Скорую помощь» по телефону 03).
3. При термических ожогах необходимо обработать обожженное место мазью или 7% раствором перманганата калия и наложить повязку. При необходимости отправить пострадавшего в медпункт.
4. При порезах стеклом место пореза осторожно протереть ватой, смоченной йодистой настойкой (предварительно убедитесь в том, что в ране нет осколков стекла), а затем, приложив к ране вату, забинтовать. При серьезных травмах пострадавшего отправить в медпункт.
5. В случае воспламенения одежды необходимо немедленно набросить на пострадавшего халат или одеяло, сбив пламя.
6. При возникновении пожара в лаборатории необходимо сразу же отключить вентиляцию и электроэнергию. Принять все меры к ликвидации очага загорания. При необходимости воспользоваться огнетушителями или вызвать пожарную команду (телефон 01, 010, 112).

ЛАБОРАТОРНАЯ РАБОТА № 1

КАЧЕСТВЕННЫЕ РЕАКЦИИ КАТИОНОВ I, II, III ГРУППЫ

Цель: изучение реакций для катионов, входящих в I- III аналитическую группу

В форме катионов в растворе существуют элементы различных групп периодической системы (IA, IB, IIA, IIIB, IIIA, IVA, VIII), поэтому и аналитические свойства катионов различны. Однако с помощью групповых реагентов из общей смеси катионов можно выделить отдельные группы катионов со сходными аналитическими свойствами – аналитические группы. Групповые реагенты могут быть осадителями катионов определенной группы в виде различных соединений (карбонатов, сульфидов, хлоридов, сульфатов, фосфатов, гидроксидов и др.), или реагентами, селективно выделяющими из смеси труднорастворимых веществ группу растворимых соединений (растворимых комплексов, амфотерных гидроксидов и др.). Применение разнообразных групповых реагентов позволило разработать различные аналитические классификации катионов (и анионов). Наибольшее распространение получили сульфидная и кислотно-основная классификации (Таблица 1 и 2).

Таблица 1 - Сульфидная классификация катионов

Группа	Катионы	Групповой реагент
I	$\text{Li}^+, \text{Na}^+, \text{K}^+, \text{NH}_4^+, \text{Mg}^{2+}$	Нет
II	$\text{Ca}^{2+}, \text{Sr}^{2+}, \text{Ba}^{2+}$	Раствор $(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$ в аммиачном буфере (pH ≈ 9,2)
III	$\text{Al}^{3+}, \text{Cr}^{3+}$ * $\text{Zn}^{2+}, \text{Mn}^{2+}, \text{Fe}^{2+}, \text{Fe}^{3+}, \text{Co}^{2+}, \text{Ni}^{2+}$ **	Раствор $(\text{NH}_4)_2\text{S}$ (pH = 7-9) * Осаждаются в виде гидроксидов ** Осаждаются в виде сульфидов
IV	$\text{Cu}^{2+}, \text{Cd}^{2+}, \text{Hg}^{2+}, \text{Bi}^{3+}$ *** $\text{Sn}^{2+}, \text{Sn}^{4+}, \text{Sb}^{3+}, \text{Sb}^{5+}, \text{As}^{3+}, \text{As}^{5+}$ ****	Раствор H_2S (pH = 0,5) (HCl) *** Сульфиды не растворяются в растворе Na_2S и $(\text{NH}_4)_2\text{S}_n$. **** Сульфиды растворяются в растворе Na_2S и $(\text{NH}_4)_2\text{S}_n$.
V	$\text{Ag}^+, \text{Hg}_2^{2+}, \text{Pb}^{2+}$	Раствор HCl

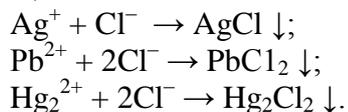
Таблица 2 - Кислотно-основная классификация катионов

Группа	Катионы	Название группы	Групповой реагент	Характеристика группы
I	$\text{Ag}^+, \text{Pb}^{2+}, [\text{Hg}_2^{2+}]$	Хлоридная	2M HCl	Хлориды малорастворимы в воде (PbCl_2 р-рим в горячей)
II	$\text{Ba}^{2+}, \text{Sr}^{2+}, \text{Ca}^{2+}$	Сульфатная	2M H_2SO_4	Сульфаты малорастворимы в воде и кислотах
III	$\text{Al}^{3+}, \text{Cr}^{3+}, \text{Zn}^{2+}, \text{Sn}^{2+}$ $\text{Sn}^{4+}, \text{As}^{3+}, \text{As}^{5+}$	Амфолитная	2M NaOH	Гидроксиды растворяются в избытке щелочи с образованием гидроксокомплексов
IV	$\text{Fe}^{2+}, \text{Fe}^{3+}, \text{Mn}^{2+}$ $\text{Mg}^{2+}, \text{Bi}^{3+}, \text{Sb}^{3+}, \text{Sb}^{5+}$	Гидроксидная	2M NaOH	Гидроксиды малорастворимы в воде, растворимы в кислотах
V	$\text{Cu}^{2+}, \text{Cd}^{2+}, \text{Co}^{2+}$ $\text{Ni}^{2+}, \text{Hg}^{2+}$	Аммиакатная	2M $\text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ (избыток)	Гидроксиды растворимы в аммиаке с образованием аммиачных комплексов
VI	$\text{K}^+, \text{Na}^+, \text{NH}_4^+$	Растворимая	Нет группового реагента	Хлориды, сульфаты, гидроксиды растворимы в воде

Выполнение реакций:

Действие группового реагента на катионы I группы

1. Групповой реагент: 2М раствор HCl образует с катионами Ag^+ , Pb^{2+} , Hg_2^{2+} осадки хлоридов белого цвета:



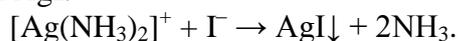
2. Осадок AgCl растворяется в растворе аммиака. Эту реакцию используют для отделения AgCl от Hg_2Cl_2 :



При подкислении образовавшегося комплекса азотной кислотой он разрушается с образованием белого творожистого осадка AgCl:



Этот комплекс разрушается и иодидом калия KI, при этом выпадает светло-желтый осадок AgI:

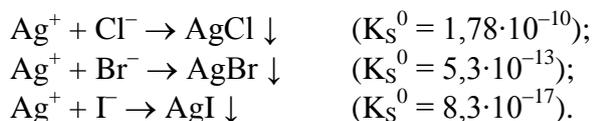


Эти реакции служат для обнаружения иона Ag^+ .

Осадок PbCl_2 растворяется в горячей воде. Это свойство осадка используют для его отделения от AgCl и Hg_2Cl_2 . При охлаждении раствора снова выпадает осадок PbCl_2 в виде игл.

Частные аналитические реакции ионов Ag^+

3. Растворы хлоридов, бромидов и иодидов дают с ионом Ag^+ белый творожистый осадок AgCl, желтоватый творожистый осадок AgBr и светло-желтый творожистый осадок AgI:



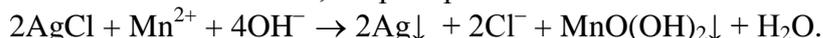
Осадки не растворяются в HNO_3 . В растворе аммиака AgCl полностью растворяется, AgBr растворяется незначительно, а AgI не растворяется.

В три пробирки вносят по 2 – 3 капли растворов NaCl, KBr и KI. В каждую пробирку добавляют по 3 – 5 капель раствора AgNO_3 и наблюдают выпадение осадков AgCl, AgBr и AgI. Испытывают растворимость осадков, добавляя в каждую пробирку по 5 – 10 капель концентрированного аммиака, и записывают наблюдаемые эффекты.

Раствор $[\text{Ag}(\text{NH}_3)_2]\text{Cl}$ из первой пробирки разделяют на две части. В одну прибавляют несколько капель раствора HNO_3 до кислой реакции, в другую – несколько капель раствора KI и наблюдают образование AgCl и AgI.

4. Восстановление Ag^+ до металлического серебра.

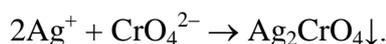
$E^0_{\text{Ag}^+/\text{Ag}}$ равен 0,80 В. Поэтому ионы Ag^+ можно восстановить до металлического серебра различными восстановителями, например:



Выполнение реакции (капельным методом). На полоску бумаги наносят по одной капле растворов AgNO_3 и HCl. Образующийся осадок AgCl тщательно промывают, затем наносят каплю $\text{Mn}(\text{NO}_3)_2$ и каплю щелочи. Признаком присутствия Ag^+ является моментальное почернение пятна.

Такой аналитический эффект может возникнуть и при добавлении щелочи в раствор, содержащий катионы Ag^+ и Mn^{2+} .

5. Реакция с хромат-ионами. Катионы Ag^+ в нейтральной среде (pH 6,5 – 7,5) образуют с ионами CrO_4^{2-} осадок кирпично-красного цвета, растворимый в растворах кислот и аммиака.

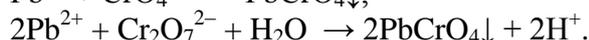
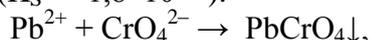


Открытие ионов серебра с хромат-ионами мешают катионы, образующие малорастворимые хроматы: Pb^{2+} , Ba^{2+} , Bi^{3+} и др.

В пробирку вносят 2-3 капли раствора AgNO_3 , прибавляют 1-2 капли раствора K_2CrO_4 . Наблюдают выпадение осадка.

Частные аналитические реакции ионов Pb^{2+}

6. Хромат калия K_2CrO_4 и дихромат калия $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ с ионами Pb^{2+} образуют желтый осадок PbCrO_4 ($K_S^0 = 1,8 \cdot 10^{-14}$):

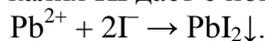


Осадок PbCrO_4 малорастворим в HNO_3 , не растворяется в CH_3COOH , но легко растворяется в растворах щелочи:



В две пробирки вносят по 2-3 капли раствора $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$ и прибавляют в одну пробирку 2-3 капли раствора K_2CrO_4 , в другую 2-3 капли раствора $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$. Условия проведения реакции: среда должна быть нейтральной или слабокислой. Наблюдают выпадение осадка и проверяют его растворимость в 2М растворах HNO_3 , CH_3COOH и NaOH , прибавляя к осадку по 3-4 капли реактива.

7. Иодид калия KI дает с ионами Pb^{2+} желтый осадок PbI_2 :



К 1-2 каплям раствора $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$ добавляют 1-2 капли раствора KI . К полученному осадку добавляют несколько капель воды, 2 М раствор CH_3COOH и нагревают на водяной бане до растворения осадка. При резком охлаждении раствора под струей холодной воды наблюдают образование блестящих золотистых кристаллов («золотого дождя»).

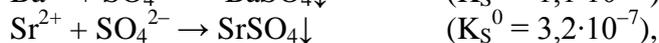
Условия проведения реакции: слабокислая среда, pH 3-5; реактив нельзя брать в избытке во избежание растворения осадка вследствие образования комплексного иона $[\text{PbI}_4]^{2-}$.

Обнаружению ионов Pb^{2+} с иодидом мешают ионы Cu^{2+} , Ag^+ , Hg_2^{2+} , Hg^{2+} , Bi^{3+} , Fe^{3+} .

Важное значение в анализе имеют реакции катионов I аналитической группы с едкими щелочами, гидрофосфатом натрия.

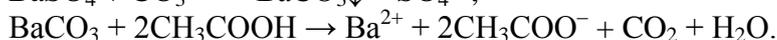
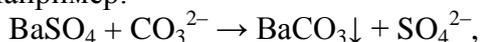
Действие группового реагента на катионы II группы

1. Серная кислота и растворимые сульфаты с катионами Ba^{2+} , Sr^{2+} , Ca^{2+} образуют осадки сульфатов белого цвета:

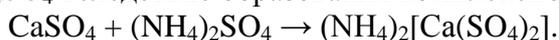


Ввиду сравнительно большой растворимости CaSO_4 разбавленным раствором H_2SO_4 полностью осадить ион Ca^{2+} нельзя. Его осаждают при действии концентрированного или спиртового раствора H_2SO_4 .

2. Операция «содовой вытяжки». Сульфаты катионов второй группы нерастворимы в кислотах и щелочах. Поэтому для получения в растворе свободных ионов Ba^{2+} , Sr^{2+} , Ca^{2+} сульфаты переводят в карбонаты («содовая вытяжка»), а последние растворяют в уксусной кислоте. Например:



Осадок CaSO_4 , в отличие от BaSO_4 и SrSO_4 , растворим в насыщенном растворе $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ вследствие образования комплексного соединения:

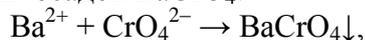


Эту реакцию используют для разделения катионов Ca^{2+} и Sr^{2+} .

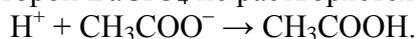
В пробирку поместить по 3 капли растворов BaCl_2 , SrCl_2 , CaCl_2 (или нитратов этих катионов), прибавить 5 капель этанола и 9 – 10 капель 1 М раствора H_2SO_4 , перемешать. Осадок отцентрифугировать и промыть дистиллированной водой. К промытому осадку сульфатов прибавить 1 – 2 мл приготовленного в отдельной пробирке насыщенного раствора Na_2CO_3 , взмутить осадок и 4 – 5 мин нагревать содержимое пробирки. После охлаждения добавить 1 – 2 мл дистиллированной воды, перемешать, отцентрифугировать и слить прозрачный слой жидкости (с появившимися в нем ионами SO_4^{2-}). Осадок вновь обработать раствором Na_2CO_3 , повторяя все операции еще 2 – 3 раза. Осадок карбонатов промыть дистиллированной водой 2 – 3 раза до полного удаления ионов SO_4^{2-} и растворить, добавляя по каплям и при перемешивании 2 М раствор CH_3COOH . Проверить полноту перевода сульфатов в карбонаты, проведя в последнем центрифугате проверочную реакцию на ионы SO_4^{2-} с BaCl_2 в присутствии HCl – осадка появиться не должно.

Частные аналитические реакции ионов Ba^{2+}

3. Хромат калия K_2CrO_4 и дихромат калия $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ образуют с ионами Ba^{2+} желтый кристаллический осадок BaCrO_4 :



Осадок BaCrO_4 не растворяется в CH_3COOH , но растворяется в сильных кислотах HNO_3 , HCl . Осаждение ионов Ba^{2+} раствором $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ не идет до конца вследствие частичного растворения BaCrO_4 в сильной кислоте, которая образуется в результате реакции (см. уравнение). При добавлении CH_3COONa сильная кислота замещается на слабую CH_3COOH , в которой BaCrO_4 не растворяется.



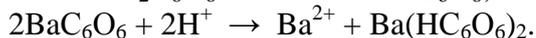
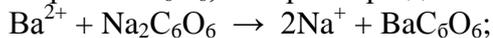
При этом образуется ацетатная буферная смесь с $\text{pH} = 4 - 5$, обеспечивающая полноту осаждения BaCrO_4 . В отличие от BaCrO_4 ($K_S^0 = 1,2 \cdot 10^{-10}$) осадок SrCrO_4 ($K_S^0 = 3,6 \cdot 10^{-5}$) растворяется в CH_3COOH , поэтому не может быть осажден при данном значении pH , как и осадок CaCrO_4 ($K_S^0 = 7,1 \cdot 10^{-4}$).

Эта реакция может быть использована для обнаружения иона Ba^{2+} в присутствии ионов Ca^{2+} и Sr^{2+} и для отделения от них Ba^{2+} .

К 2 – 3 каплям BaCl_2 прибавляют 1 – 2 капли раствора K_2CrO_4 . Полученный осадок делят на две части и исследуют его растворимость в HCl (HNO_3) и в CH_3COOH , прибавив к осадку по 3 – 4 капли 2 М раствора кислоты. В другую пробирку вносят 2 – 3 капли раствора BaCl_2 , прибавляют 4 – 5 капель раствора $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ и 2 – 3 капли раствора CH_3COONa .

Условия реакции: слабокислая среда, присутствие ацетатного буферного раствора. Реакции мешают ионы Pb^{2+} , Ag^+ .

4. Родизонат натрия $\text{Na}_2\text{C}_6\text{O}_6$ с ионами бария образует красно-бурый осадок родизоната бария BaC_6O_6 , который при действии HCl становится розово-красным:

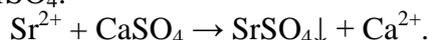


На фильтровальную бумагу нанести каплю раствора BaCl_2 и каплю реагента. На красно-бурое пятно образовавшегося осадка подействовать каплей 0,5 М раствора HCl . Наблюдать изменение окраски.

5. Реакция окрашивания пламени. Летучие соли бария окрашивают бесцветное пламя в зеленый цвет.

Частные аналитические реакции ионов Sr^{2+}

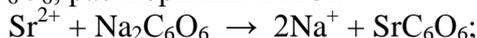
6. Гипсовая вода (насыщенный раствор гипса $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$) с катионами Sr^{2+} образует осадок (муть) SrSO_4 :



Появление мути SrSO_4 объясняется присутствием ионов SO_4^{2-} в гипсовой воде за счет небольшой растворимости CaSO_4 .

К 2–3 каплям SrCl_2 прибавляют 3–4 капли гипсовой воды, нагревают при перемешивании до появления белой мути. Ионы Ba^{2+} при этом должны отсутствовать.

7. Родизонат натрия $\text{Na}_2\text{C}_6\text{O}_6$ с ионами Sr^{2+} в нейтральной среде дает красно-бурый осадок SrC_6O_6 , растворимый в HCl :

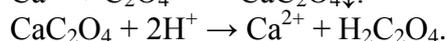
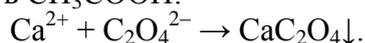


На фильтровальную бумагу наносят каплю раствора SrCl_2 и каплю реагента. Образуется красно-бурое пятно осадка, которое при добавлении капли раствора HCl обесцвечивается.

8. Реакция окрашивания пламени. Летучие соли стронция окрашивают бесцветное пламя в карминово-красный цвет.

Частные аналитические реакции ионов Ca^{2+}

9. Оксалат аммония $(\text{NH}_4)_2\text{C}_2\text{O}_4$ и другие оксалаты образуют с катионом Ca^{2+} белый кристаллический осадок CaC_2O_4 , растворимый в сильных кислотах HCl и HNO_3 , но нерастворимый в CH_3COOH :



К 2–3 каплям раствора CaCl_2 прибавляют 1–2 капли раствора $(\text{NH}_4)_2\text{C}_2\text{O}_4$. Осадок разделяют на две части и проверяют его растворимость в HCl и CH_3COOH .

Предел обнаружения 1 мкг. В отличие от оксалата кальция оксалаты бария и стронция растворимы в CH_3COOH .

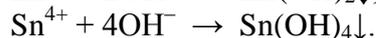
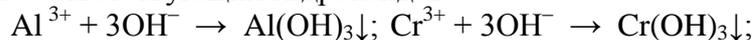
10. Индикатор хромовый темно-синий с ионами Ca^{2+} в присутствии аммонийной буферной смеси (рН 9,2) образует комплексное соединение малинового или вишневого цвета. Реакции мешают катионы, дающие с индикатором комплексные соединения.

11. Реакция окрашивания пламени. Соли кальция окрашивают бесцветное пламя в кирпично-красный цвет.

Важное значение в анализе имеют также реакции катионов II группы с карбонатом аммония, оксалатом аммония, гидрофосфатом натрия.

Действие группового реагента на катионы III группы

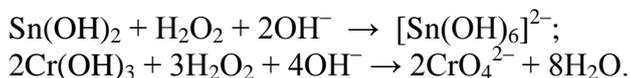
1. При действии NaOH (без избытка) на раствор катионов III группы, образуются осадки соответствующих гидроксидов:



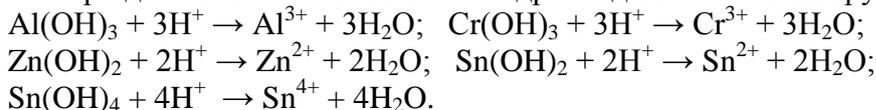
2. При действии избытка щелочи гидроксиды катионов III группы растворяются:



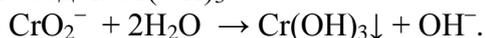
При отделении III (амфолитной) группы к щелочному раствору добавляют H_2O_2 . При этом ионы $\text{Sn}(\text{II})$ и $\text{Cr}(\text{III})$ меняют степень окисления и переходят в раствор в виде $[\text{Sn}(\text{OH})_6]^{2-}$ и CrO_4^{2-} :



3. При действии сильных кислот гидроксиды катионов III группы растворяются:



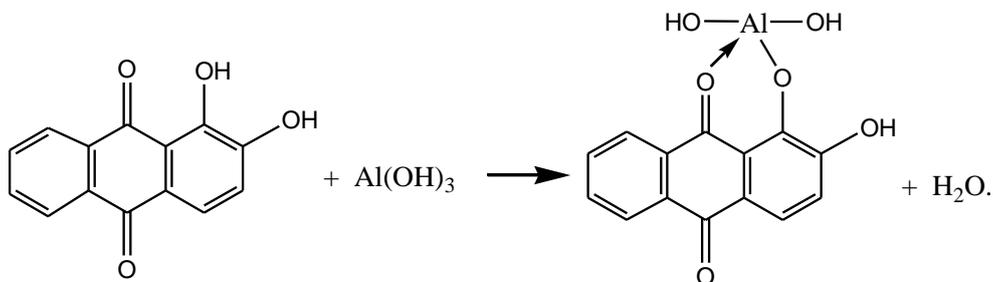
Осадок Zn(OH)_2 растворяется в аммиаке с образованием $[\text{Zn(NH}_3)_4]^{2+}$. Осадок Cr(OH)_3 не растворяется в избытке щелочи в присутствии ионов Zn^{2+} вследствие образования цинката хрома $\text{Cr}_2(\text{ZnO}_2)_3$. Этого удастся избежать, если гидроксид хрома растворяют в избытке щелочи в присутствии H_2O_2 , при этом образуются CrO_4^{2-} - ионы. При кипячении CrO_2^- образуется осадок Cr(OH)_3 :



В пять пробирок поместить по 3 – 4 капли солей алюминия, цинка, хрома, олова (II) и олова (IV). Добавить в каждую пробирку 1 – 2 капли 2 М раствора NaOH. Отметить цвет и характер каж-дого осадка. Образовавшиеся осадки разделить на две части и исследовать их растворимость в избытке NaOH и в HCl, а гидроксида цинка – и в аммиаке. Раствор хромита разбавить водой и нагреть на водяной бане до выпадения осадка Cr(OH)_3 . К растворам алюмината и станната прибавить кристаллический NH_4Cl или несколько капель насыщенного раствора NH_4Cl , нагреть до образования осадков Al(OH)_3 и Sn(OH)_4 . В отдельную пробирку поместить 3 капли раствора соли хрома и 3 капли раствора соли цинка, перемешать, добавить 10 капель 2 М раствора NaOH, убедиться, что осадок не растворяется в избытке щелочи.

Частные аналитические реакции ионов Al^{3+}

4. Ализарин (1,2-диоксиантрахинон) $\text{C}_{14}\text{H}_6\text{O}_2(\text{OH})_2$ образует с гидроксидом алюминия малорастворимое внутрикомплексное соединение ярко-красного цвета – «алюминиевый лак». Предел обнаружения 0,5 мкг. Выполнению реакции мешает присутствие гидроксидов Zn(OH)_2 , Cr(OH)_3 , Sn(OH)_2 , которые с ализарином также дают окрашенные «лаки».



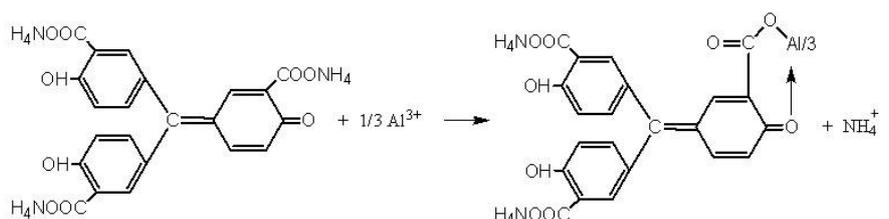
В ходе анализа смеси катионов III группы ион цинка (II) образует комплекс $\text{Zn(NH}_3)_4^{2+}$, а ион хрома (III) окисляется до CrO_4^{2-} , поэтому обнаружению Al^{3+} не мешают. Другие мешающие ионы можно предварительно связать действием $\text{K}_4[\text{Fe(CN)}_6]$ в труднорастворимый комплекс (капельный метод).

В пробирку поместить 2 – 3 капли раствора соли алюминия и несколько капель 2 М раствора NH_4OH до образования осадка Al(OH)_3 . Нагреть и добавить 3 – 4 капли раствора ализарина. Осадок Al(OH)_3 окрашивается в ярко-красный цвет.

При выполнении реакции капельным методом на полоску фильтровальной бумаги нанести каплю раствора соли алюминия. Когда раствор впитается в бумагу, подержать полоску над открытой склянкой с концентрированным раствором аммиака. На влажное пятно нанести каплю ализарина и вновь обработать его парами аммиака. Подсушить пятно до перехода фиолетовой окраски ализарина в желтую, на фоне которой наблюдается ало-красное пятно «алюминиевого лака».

5. Аллюминон (аммонийная соль ауринтрикарбоновой кислоты) с гидроксидом алюминия образует красные хлопья «алюминиевого лака». Реакция протекает медленно. Ее

проведению мешает присутствие катионов Cr^{3+} , Fe^{3+} , Ca^{2+} , которые дают аналогичный «лак», разрушаемый при действии NH_4OH или $(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$.

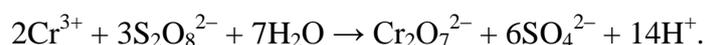


К 2 каплям раствора соли алюминия, подкисленного уксусной кислотой, прибавить 1 – 2 капли 0,01 % раствора алюминона, нагреть на водяной бане и прибавить раствор NH_4OH до появления запаха аммиака и 2 – 3 капли раствора $(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$.

Важное значение в анализе имеют также реакции с ацетатом натрия, гидрофосфатом натрия, сульфидом аммония.

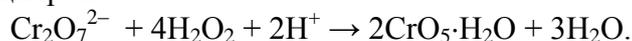
Частные аналитические реакции ионов Cr^{3+}

6. Окисление персульфатом аммония $(\text{NH}_4)_2\text{S}_2\text{O}_8$ иона Cr^{3+} в кислой среде (в присутствии катализатора AgNO_3) с образованием $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$, который имеет желто-оранжевую окраску.



В пробирку помещают раствор, содержащий ионы Cr^{3+} , 5 капель 2М H_2SO_4 , небольшое количество персульфата аммония (сухого) и 1-2 капли AgNO_3 . Раствор нагревают до кипения. Появление желтой окраски указывает на присутствие ионов Cr^{3+} . Реакции мешают ионы Cl^- .

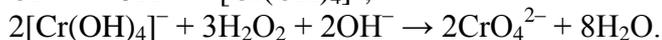
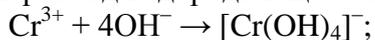
7. Образование пероксосоединений хрома (VI) происходит при действии H_2O_2 на подкисленный раствор дихромата:



Пероксид хрома в водном растворе разлагается до Cr^{3+} и O_2 , поэтому его экстрагируют органическим растворителем. Реакцию необходимо вести без нагревания в отсутствие других окислителей. Реакция очень специфична и используется как проверочная при определении Cr^{3+} . Предел обнаружения хрома 10 мкг.

Раствор, полученный в п. 2.5.6 охлаждают, добавляют к нему 10 капель амилового спирта, 3 – 4 капли перекиси водорода и быстро встряхивают. В присутствии хрома слой органического растворителя окрашивается в синий цвет вследствие образования пероксосоединений хрома (синее кольцо).

8. Пероксид водорода в щелочной среде окисляет ионы Cr^{3+} до CrO_4^{2-} :



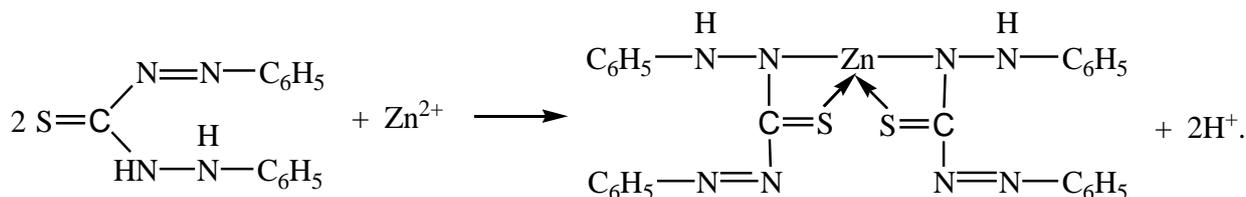
Реакция протекает без нагревания, специфична, сопровождается переходом зеленой окраски гидроксокомплекса хрома (III) в желтую окраску хромат ионов. Хлориды не мешают реакции. Требуется большой избыток щелочи при использовании реакции для обнаружения Cr^{3+} в дробном анализе. Предел обнаружения 10 мкг.

В пробирку вносят раствор, содержащий ионы Cr^{3+} , 4 – 5 капель 6 М NaOH , 3 – 4 капли H_2O_2 и встряхивают. Наблюдают появление желтой окраски в присутствии Cr^{3+} .

Важное значение в анализе имеют реакции Cr^{3+} с ацетатом натрия, гидрофосфатом натрия, окислительно-восстановительные реакции с бромной водой, перманганатом калия и др.

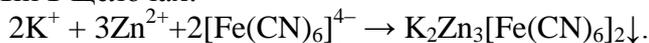
Частные аналитические реакции ионов Zn^{2+}

9. Раствор дитизона в хлороформе или четыреххлористом углероде образует с ионами Zn^{2+} внутрикомплексную соль малиново-красного цвета. Предел обнаружения 0,025 мкг.



В пробирку вносят 2–3 капли раствора соли цинка, 2 мл ацетатного буферного раствора и 2–3 капли раствора дитизона в хлороформе. Пробирку встряхивают. В присутствии ионов цинка слой органического растворителя окрашивается в красный цвет. В отсутствие ионов Zn^{2+} водный слой окрашивается в оранжевый цвет. Определению мешают катионы, образующие дитизонатные комплексы Pb^{2+} , Sn^{2+} , Cd^{2+} и др., а также ионы CrO_4^{2-} .

10. Гексацианоферрат(II) калия $K_4[Fe(CN)_6]$ с ионами Zn^{2+} образует белый осадок гексацианоферрата(II) калия-цинка $K_2Zn_3[Fe(CN)_6]_2$, нерастворимый в разбавленной HCl , но растворимый в щелочах:



Реакция позволяет открыть ион Zn^{2+} в присутствии ионов Al^{3+} и Cr^{3+} .

К 5–10 каплям раствора $ZnCl_2$ прибавляют 5–6 капель раствора $K_4[Fe(CN)_6]$. Полученный белый осадок исследуют на растворимость в 2 М HCl .

Частные аналитические реакции ионов Sn^{2+}

11. Соединения висмута (III) восстанавливаются солями олова (II) в щелочной среде до металлического висмута, выпадающего в виде черного осадка:



Реакция может использоваться в дробном анализе, если в растворе не присутствуют одновременно ионы Ag^+ и Mn^{2+} .

В пробирку вносят 3–5 капель раствора соли олова (II) и по каплям прибавляют 2 М раствор $NaOH$. Вначале выпадает осадок $Sn(OH)_2$, который при дальнейшем добавлении $NaOH$ растворяется. К полученному раствору прибавляют 1–3 капли раствора соли висмута (III). При перемешивании смеси выпадает черный осадок металлического Bi .

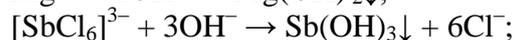
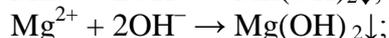
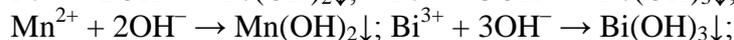
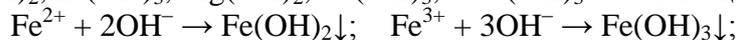
ЛАБОРАТОРНАЯ РАБОТА № 2

КАЧЕСТВЕННЫЕ РЕАКЦИИ КАТИОНОВ IV, V, VI ГРУППЫ

Цель: изучение реакций для катионов, входящих в IV - VI аналитическую группу

Действие группового реагента на катионы IV группы

1. Групповой реагент, 2 М раствор щелочи KOH , $NaOH$, осаждает катионы IV группы в виде гидроксидов: $Fe(OH)_2$ – бледно-зеленого цвета, $Fe(OH)_3$ – красно-бурого цвета, $Mn(OH)_2$, $Bi(OH)_3$, $Mg(OH)_2$, $Sb(OH)_3$, $SbO(OH)_3$ – белого цвета.

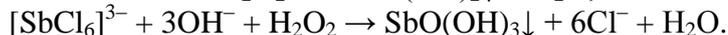
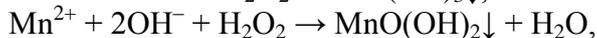




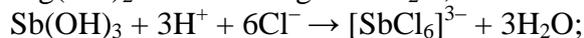
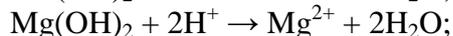
Осадки $\text{Fe}(\text{OH})_2$ и $\text{Mn}(\text{OH})_2$ постепенно окисляются кислородом воздуха и изменяют свою окраску:



2. При действии раствора щелочи в присутствии окислителей (H_2O_2 , Br_2 и др.) на ионы Fe^{2+} , Mn^{2+} и $\text{Sb}(\text{III})$ сразу выпадают осадки $\text{Fe}(\text{OH})_3$, $\text{MnO}(\text{OH})_2$ и $\text{SbO}(\text{OH})_3$:



3. Гидроксиды катионов IV группы растворяются в разбавленных сильных кислотах, но не растворяются в избытке щелочи и в растворе аммиака:



4. Для растворения осадка $\text{MnO}(\text{OH})_2$ помимо кислоты необходимо присутствие восстановителя (H_2O_2 , NaNO_2):

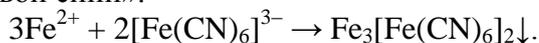


Осадок $\text{Mn}(\text{OH})_2$ можно растворить в достаточно концентрированном растворе HCl при нагревании. Восстановителем в данной реакции является Cl^- ион:



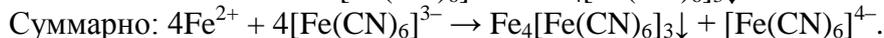
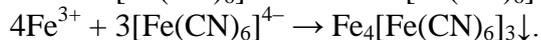
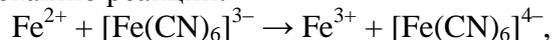
Частные аналитические реакции ионов Fe^{2+}

5. Гексацианоферрат(III) калия $\text{K}_3[\text{Fe}(\text{CN})_6]$ с катионом Fe^{2+} образует синий осадок «турнбулевой сини»:



Осадок не растворяется в кислотах, но разлагается щелочами. При избытке реагента осадок приобретает зеленый оттенок. Реакция достаточно чувствительна (предел обнаружения 0,05 мкг) и специфична при не слишком большом избытке других ионов, осадки с которыми «разбавляют» синюю окраску осадка.

В действительности «турнбулева синь» идентична по составу «берлинской лазури» (образующейся при взаимодействии ионов Fe^{3+} с ферроцианидом калия $\text{K}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6]$), благодаря протеканию реакций:



В пробирку вносят 2 – 3 капли раствора соли $\text{Fe}(\text{II})$, 1 – 2 капли 2 М раствора HCl и 2 – 3 капли реагента феррицианида калия $\text{K}_3[\text{Fe}(\text{CN})_6]$. Раствор окрашивается в синий цвет и выпадает синий осадок.

6. Окисление Fe^{2+} до Fe^{3+} возможно при действии многих окислителей (KMnO_4 , $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ в кислой среде, кислорода воздуха и др.). Если ионы Fe^{3+} не обнаружены в растворе, то ионы Fe^{2+} после окисления обнаруживают реакциями на ионы Fe^{3+} . Например, в отсутствие и Fe^{3+} , и Mn^{2+} – по образованию красно-бурого осадка $\text{Fe}(\text{OH})_3$ при действии H_2O_2 в щелочной среде (см. 2.4.2):

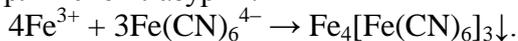


В пробирку вносят 3 – 5 капель раствора соли $\text{Fe}(\text{II})$ и добавляют раствор NaOH до прекращения выпадения белого осадка $\text{Fe}(\text{OH})_2$. Добавляют по 2 – 3 капли растворов NaOH и H_2O_2 . Наблюдают изменение окраски в красно-бурую.

Аналитическое значение имеют также реакции комплексообразования ионов Fe^{2+} с диметилглиоксимом, 2,2'-дипиридиллом и др.

Частные аналитические реакции ионов Fe^{3+}

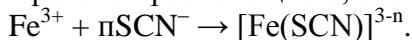
7. Гексацианоферрат(II) калия $\text{K}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6]$ с катионами Fe^{3+} образует темно-синий осадок «берлинской лазури»:



Осадок практически не растворяется в кислотах, но разлагается щелочами с образованием $\text{Fe}(\text{OH})_3$. Предел обнаружения 0,5 мкг.

В пробирку вносят 2 – 3 капли раствора соли $\text{Fe}(\text{III})$, 1 – 2 капли раствора HCl и 2 капли раствора ферроцианида калия $\text{K}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6]$. Раствор окрашивается в синий цвет и выпадает синий осадок «берлинской лазури».

8. Тиоцианат (роданид) - ионы образуют с ионами Fe^{3+} в кислой среде ($\text{pH} \approx 3$) комплексы кроваво-красного цвета, состав которых зависит от концентрации тиоцианата:



Предел обнаружения 0,25 мкг Fe^{3+} . Определению мешают ионы, образующие с Fe^{3+} устойчивые комплексы (фторид, фосфат, оксалат, тартрат и др.); окислители, восстановители. Ионы Fe^{2+} не мешают.

В пробирку вносят 1 – 2 капли раствора соли $\text{Fe}(\text{III})$, 1 каплю 2 М HNO_3 и 1 – 2 капли раствора KSCN или NH_4SCN . Раствор окрашивается в кроваво-красный цвет. Реакцию можно проводить капельным методом на бумаге.

Аналитическое значение имеют реакции образования сульфосалицилатов Fe^{3+} (вино-красных в кислой среде, желтых в щелочной) и комплексов с другими органическими реагентами.

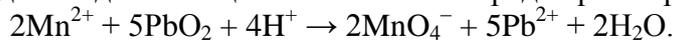
Частные аналитические реакции ионов Mn^{2+}

9. Окисление висмутатом натрия в кислой среде:



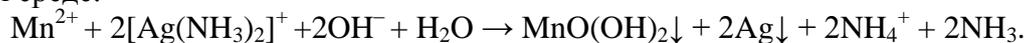
Выполнение реакции. К 1 – 2 каплям раствора нитрата или сульфата $\text{Mn}(\text{II})$ прибавляют 3 – 4 капли 6 М раствора HNO_3 и 5 – 6 капель H_2O , после чего вносят лопаточкой немного порошка NaBiO_3 (избегать избытка!). Перемешав содержимое пробирки, дают постоять 1 – 2 минуты, центрифугируют для отделения избытка висмутата натрия. В присутствии Mn^{2+} раствор становится малиново-фиолетовым в результате образования марганцевой кислоты.

10. Окисление диоксидом свинца в азотнокислой среде при нагревании:



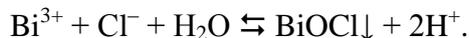
Берут немного порошка PbO_2 и помещают в пробирку, добавляют 1 мл 6 М HNO_3 , нагревают при перемешивании. Добавляют 1 – 2 капли раствора нитрата или сульфата $\text{Mn}(\text{II})$ и снова нагревают. Появление малиново-фиолетовой окраски свидетельствует о наличии Mn^{2+} .

Важное значение в анализе имеют реакции Mn^{2+} с карбонатами щелочных металлов, гидрофосфатом натрия; реакция окисления персульфатом аммония в присутствии серной и фосфорной кислот и ионов Ag^+ ; окисление бензидина соединениями Mn^{4+} ; восстановление AgCl (реакция 2.1.4) или аммиаката серебра до металлического серебра ионами Mn^{2+} в щелочной среде:



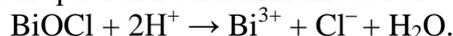
Частные аналитические реакции ионов Bi^{3+}

11. Гидролиз – одна из характерных реакций катиона Bi^{3+} . При разбавлении растворов солей висмута, особенно, BiCl_3 , выпадает белый осадок основной соли (оксохлорида висмута):



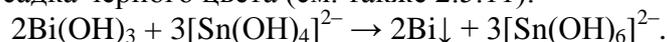
Гидролиз усиливается при повышении pH. Формула BiOCl (и другие аналогичные формулы, например SbOCl) отражает не реальный, а формальный состав осадка, так как иона BiO^+ не существует, а ион Bi^{3+} удерживается в растворе в виде хлоридного комплекса.

Полученный осадок растворяется в сильных кислотах:



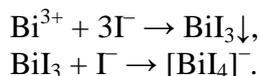
1 – 2 капли раствора хлорида висмута (III) сильно разбавить водой. К полученному осадку прибавить несколько капель 2 М раствора HCl до растворения осадка.

12. Восстановление висмута (III) до висмута (0) соединениями олова (II). В щелочной среде (pH \approx 10) олово (II) восстанавливает висмут (III) до металлического висмута, выпадающего в виде осадка черного цвета (см. также 2.5.11):



В пробирку вносят 2 – 3 капли солянокислого раствора хлорида олова (II), 8 – 10 капель 2М раствора NaOH до растворения первоначально выпавшего осадка $\text{Sn}(\text{OH})_2$ и добавляют 1 – 2 капли раствора соли висмута (III). Наблюдают выпадение черного осадка – металлического висмута. Избегать недостатка и большого избытка щелочи

13. С иодидами соли висмута (III) в кислом растворе образуют черный осадок BiI_3 , растворимый в избытке реагента с образованием желто-оранжевого раствора, содержащего ионы $[\text{BiI}_4]^-$:



Разбавление раствора водой может сопровождаться образованием желто-оранжевого иодида висмутила:



Предел обнаружения висмута 0,5 мкг.

К 3 – 5 каплям солянокислого раствора хлорида висмута (III) добавляют по каплям раствор KI . Наблюдают образование черного осадка. Продолжают добавлять раствор KI по каплям при перемешивании и наблюдают растворение осадка и окрашивание раствора в оранжевый цвет. При добавлении воды к этому раствору и нагревании образуется желто-оранжевый осадок.

Важное значение в анализе имеют реакции катионов висмута с аммиаком, бихроматом калия, гидрофосфатом натрия и др.

Частные аналитические реакции ионов Mg^{2+}

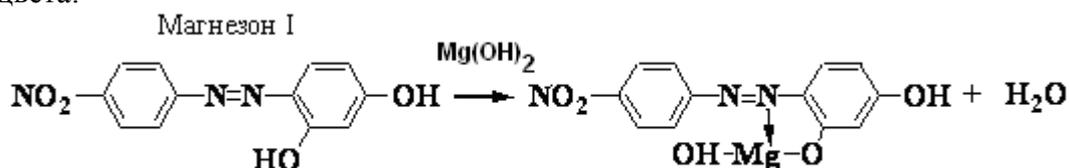
14. Гидрофосфат натрия Na_2HPO_4 образует с катионами Mg^{2+} в присутствии NH_4OH и NH_4Cl при pH = 9 белый кристаллический осадок магний-аммоний фосфата:



Осадок хорошо растворим в кислотах, малорастворим в воде и 25%-ном растворе аммиака. Проведению реакции мешают катионы, образующие малорастворимые фосфаты: Mn^{2+} , Fe^{3+} , Al^{3+} , Ca^{2+} и др.

В пробирку вносят 2 – 3 капли раствора MgCl_2 , 3 – 4 капли 2 М раствора HCl и 2 – 3 капли раствора Na_2HPO_4 . Добавляют 1 каплю фенолфталеина и по каплям при перемешивании 2 М раствор NH_4OH до pH = 9 – до слабо-розовой окраски раствора. При этом наблюдается выпадение кристаллического осадка. Если осадок выпадает не сразу, следует потереть стеклянной палочкой стенки пробирки и выждать 1 – 2 минуты.

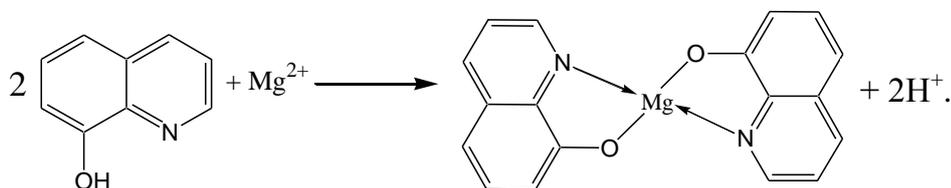
15. Магнезон I (п-нитробензолазорезорцин) или магнезон II (п-нитробензолазо- α -нафтол) при взаимодействии с Mg^{2+} в щелочной среде образуют адсорбционные соединения синего цвета:



Краситель адсорбируется на поверхности осадка $Mg(OH)_2$. Предел обнаружения магния 0,9 мкг. Мешают многие катионы, поэтому эту реакцию используют только в систематическом анализе.

К 2 – 3 каплям раствора $MgCl_2$ прибавить 1 каплю щелочного раствора магнезона. Переход красно-фиолетовой окраски в синюю свидетельствует о наличии ионов магния. Если раствор окрасился в желтый цвет ($pH < 7$), добавить несколько капель щелочи.

16. 8-оксихинолин в аммиачной среде (pH 8 – 13) образует с ионами магния желто-зеленый кристаллический осадок внутрикислотной соли.



Осадок растворим в кислотах. Предел обнаружения 0,25 мкг. Реакции не мешают ионы щелочных и щелочноземельных металлов. Большинство остальных катионов (Mn^{2+} , Fe^{2+} , Fe^{3+} , Bi^{3+} , Zn^{2+} и др.) дают аналогичный эффект.

В пробирку вносят 2 – 3 капли раствора соли магния, 2 капли раствора аммиака и прибавляют по каплям раствор NH_4Cl до растворения первоначально выпавшего белого осадка $Mg(OH)_2$. Смесь нагревают и по каплям прибавляют раствор 8-оксихинолина до выпадения желто-зеленого кристаллического осадка.

Аналитические эффекты можно наблюдать в реакциях ионов Mg^{2+} с оксалатом аммония, хиализарином, дифенилкарбазидом и др.

Частные аналитические реакции ионов сурьмы (III)

В солянокислом растворе ионы $Sb(III)$ присутствуют в виде хлоридных комплексов $[SbCl_6]^{3-}$.

17. Гидролиз солей сурьмы(III) идет даже при небольшом разбавлении их водой с образованием основных солей белого цвета:



Реакция обратима: при добавлении HCl осадок растворяется.

Выполнение реакции. В пробирку вносят 2 – 3 капли солянокислого раствора хлорида сурьмы (III) и добавляют по каплям воду до образования белого аморфного осадка. Проверяют его растворимость в растворе HCl .

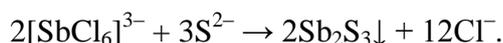
18. Восстановление $Sb(III)$ до металлической сурьмы в кислой среде металлами (Sn , Mg , Zn , Al):



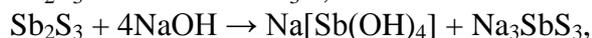
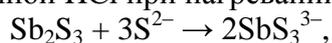
На поверхности металла сурьма осаждается в виде черного осадка.

На кусочек оловянной фольги поместить каплю солянокислого раствора соли сурьмы (III) и дать постоять. Через некоторое время образуется черное пятно металлической сурьмы.

19. Сульфид-ионы в кислой среде осаждают из растворов солей сурьмы(III) оранжевый осадок Sb_2S_3 :



Осадок растворяется в избытке сульфид-ионов (Na_2S), в растворах щелочей, в концентрированной HCl при нагревании:

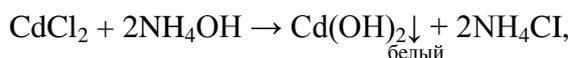
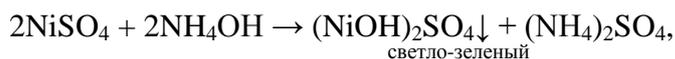
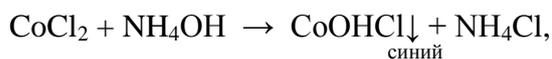
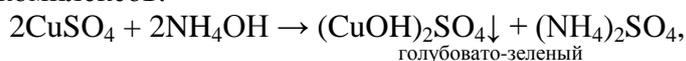


В пробирку вносят 3 капли солянокислого раствора хлорида сурьмы (III), 2 капли концентрированной HCl и прибавляют по каплям раствор сульфида натрия, Na_2S , или аммония. Выпадает оранжевый осадок сульфида сурьмы (III).

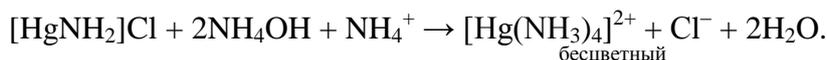
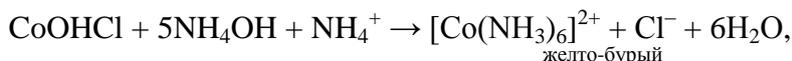
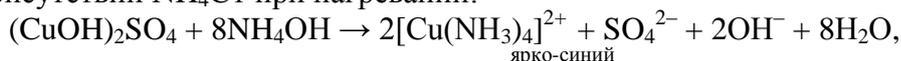
В анализе находят применение реакции Sb(III) с фосфорномолибденовой кислотой $\text{H}_3[\text{PMo}_{12}\text{O}_{40}] \cdot x\text{H}_2\text{O}$, с метилфлуороном в присутствии H_2O_2 и HCl , с тетраиодомеркуратом калия $\text{K}_2[\text{HgI}_4]$, оксихинолином, тиосульфатом натрия.

Действие группового реагента на катионы V группы

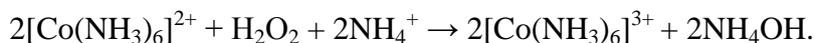
1. Раствор аммиака ($\text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ или NH_4OH), добавленный в эквивалентных количествах, осаждает катионы V группы в виде основных солей, гидроксидов и амидокомплексов:



2. В избытке NH_4OH осадки растворяются с образованием аминоккомплексов различной окраски. Ярко-синяя окраска аммиаката меди (II) в отсутствие больших концентраций Ni^{2+} , Co^{2+} позволяет обнаружить ионы Cu^{2+} даже в дробном анализе. Образование комплекса гексаамминкобальта (II) и тетраамминртути(II) происходит в присутствии NH_4Cl при нагревании:



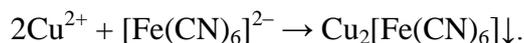
$[\text{Co}(\text{NH}_3)_6]^{2+}$ окисляется кислородом воздуха до $[\text{Co}(\text{NH}_3)_6]^{3+}$ вишнево-красного цвета. В присутствии окислителей (H_2O_2) образование гексаамминкобальта (III) происходит мгновенно:



В четыре пробирки вносят по 3 капли растворов солей Cu^{2+} , Ni^{2+} , Co^{2+} , Cd^{2+} и добавляют в каждую 1 – 2 капли 2 М раствора NH_4OH . К полученным осадкам прибавляют при перемешивании несколько капель концентрированного раствора NH_4OH до растворения осадков и наблюдают окраску растворов. К раствору аммиаката кобальта прибавляют 3 – 4 капли 3% раствора H_2O_2 и наблюдают изменение окраски из желто-бурой в вишневую.

Частные аналитические реакции ионов Cu^{2+}

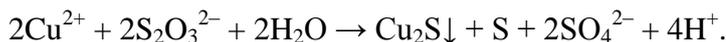
3. Гексацианоферрат(II) калия $\text{K}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6]$ образует с ионами Cu^{2+} красно-бурый осадок:



Осадок не растворяется в разбавленных кислотах, но разлагается щелочами с образованием $\text{Cu}(\text{OH})_2$ и растворяется в 25 %-ном аммиаке. Предел обнаружения 0,1 мкг.

Выполнение реакции. В пробирку вносят 2 – 3 капли раствора соли меди(II) и 1 – 2 капли реактива $\text{K}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6]$. Выпадает красно-бурый осадок ферроцианида меди(II). Реакцию можно проводить на полоске фильтровальной бумаги капельным методом.

4. Тиосульфат натрия $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ при нагревании осаждает сульфид одновалентной меди:



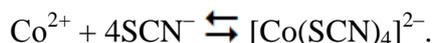
В пробирку вносят 3 – 4 капли раствора соли меди(II), 4 – 5 капель воды, 2 – 3 капли 1 М раствора H_2SO_4 (до явно кислой реакции) и полуторакратный объем насыщенного раствора тиосульфата натрия $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$. Перемешивают, нагревают. Образование темно-бурого осадка смеси Cu_2S с серой свидетельствует о присутствии меди в растворе. Поскольку Cd^{2+} с тиосульфатом натрия в кислой среде не образует осадка сульфида, эту реакцию используют для отделения Cu^{2+} от Cd^{2+} .

5. Реакция окрашивания пламени. Соли меди окрашивают бесцветное пламя горелки в синий или зеленый цвет.

Важное значение в анализе имеют реакции восстановления ионов Cu^{2+} до красноватой Cu^0 с металлами, стоящими левее меди в ряду напряжений; с органическими реагентами (купфероном и др.). кобальта с гидрофосфатом натрия, тетрароданомеркуратом аммония $(\text{NH}_4)_2[\text{Hg}(\text{SCN})_4]$.

Частные аналитические реакции ионов Co^{2+}

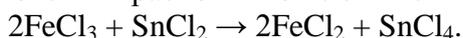
6. Роданид аммония NH_4SCN в слабокислой среде образует с катионами Co^{2+} комплексное соединение синего цвета:



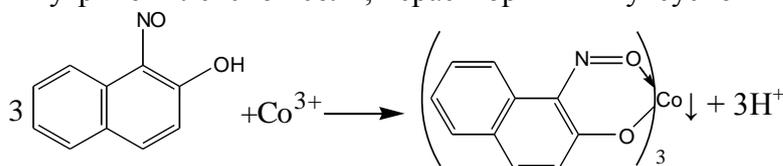
Для смещения равновесия вправо необходим избыток реактива, проведение реакции в водно-ацетоновой среде или в присутствии экстрагента – амилового спирта. Предел обнаружения 3 мкг. Мешают реакции ионы Cu^{2+} , образующие с реактивом комплексный ион $[\text{Cu}(\text{SCN})_4]^{2+}$ желто-бурого цвета, и ионы Fe^{3+} (комплекс кроваво-красного цвета). Поэтому при использовании данной реакции для обнаружения Co^{2+} в дробном анализе ионы $\text{Fe}(\text{III})$ и $\text{Cu}(\text{II})$ восстанавливают хлоридом олова(II) до $\text{Fe}(\text{II})$ и $\text{Cu}(\text{I})$.

Ионы V^{3+} с роданидом аммония образуют комплекс желтого цвета, который не окрашивает слой органического растворителя.

В пробирку вносят 2 – 3 капли раствора соли кобальта (II), прибавляют 8 – 10 капель насыщенного раствора NH_4SCN (или несколько кристалликов NH_4SCN), 5 – 6 капель амилового спирта и встряхивают смесь. Верхний органический слой окрашивается в синий цвет. В присутствии Fe^{3+} появляется красное окрашивание. Прибавляют по каплям раствор SnCl_2 и встряхивают до исчезновения красной и появления синей окраски.



7. Реактив Ильинского – 1-нитрозо-2-нафтол – окисляет Co^{2+} до Co^{3+} и образует с Co^{3+} темно-красный осадок внутрикмоплексной соли, нерастворимый в уксусной кислоте:



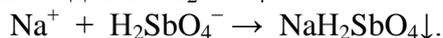
В пробирку вносят 2 – 3 капли раствора нитрата кадмия, 4 капли концентрированного раствора NH_3 , 3 – 4 капли KI .

Ионы кадмия разрушают комплекс $[\text{BiI}_4]^-$ с образованием черного осадка BiI_3 , образуют окрашенные комплексы с некоторыми органическими реагентами (дитизином, кадионом и др.).

Катионы VI группы

Частные аналитические реакции ионов Na^+

1. Дигидроантимонат (V) калия KH_2SbO_4 образует с катионом Na^+ белый кристаллический осадок NaH_2SbO_4 :



В пробирку вносят 2 – 3 капли раствора соли NaCl и равный объем реактива. Перемешивают стеклянной палочкой и, если осадок не выпадает, трут ею о стенки пробирки и охлаждают. Убеждаются в том, что осадок кристаллический. При проведении реакции $\text{pH} \sim 7$.

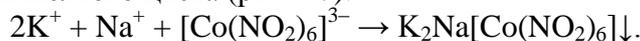
Мешают катионы лития, аммония, магния.

2. Окрашивание пламени. Соли натрия окрашивают пламя в желтый цвет. Окраска устойчивая, не исчезает в течение нескольких секунд. Реакция очень чувствительная. Вывод о присутствии натрия надо делать с большой осторожностью, только при очень яркой окраске пламени.

Важное значение для обнаружения ионов Na^+ имеет высокочувствительная реакция с цинкуранилацетатом с образованием характерных желтых кристаллов.

Частные аналитические реакции ионов K^+

3. Гексанитрокобальтат (III) натрия $\text{Na}_3[\text{Co}(\text{NO}_2)_6]$ образует с катионом K^+ кристаллический осадок желтого цвета ($\text{pH} 4-7$):



Обнаружению мешает ион NH_4^+ , необходимо его удаление.

В пробирку вносят 1 – 2 капли раствора соли калия, прибавляют 2М CH_3COOH до $\text{pH} = 5$, добавляют 2 – 3 капли свежеприготовленного раствора реагента $\text{Na}_3[\text{Co}(\text{NO}_2)_6]$. Появление желтого осадка говорит о наличии ионов калия. Если осадок не выпадает, необходимо потереть стеклянной палочкой о стенки пробирки. Убедитесь в том, что осадок кристаллический.

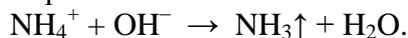
4. Окрашивание пламени. Ионы K^+ окрашивают пламя в бледно-фиолетовый цвет.

Платиновую или нихромовую проволочку тщательно очистить, для чего смочить ее в растворе HCl и прокалить в пламени горелки до полного исчезновения окраски пламени. Ушком раскаленной проволочки прикоснуться к кристаллам соли калия и внести ее в пламя горелки. Фиолетовое окрашивание пламени лучше наблюдать через синее стекло.

Обнаружение ионов калия можно провести с гидротартратом натрия, $\text{NaHC}_4\text{H}_4\text{O}_6$; хлорной кислотой, HClO_4 ; гексахлороплатинатом натрия, $\text{Na}_2[\text{PtCl}_6]$ и др.

Частные аналитические реакции ионов NH_4^+

5. Едкие щелочи NaOH , KOH при нагревании разлагают соли и гидроксид аммония с выделением газообразного аммиака:

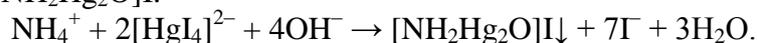


В пробирку вносят 8 – 10 капель раствора соли аммония, 8 – 10 капель раствора щелочи и нагревают. Выделение аммиака обнаруживают по характерному запаху, по изменению окраски влажной индикаторной бумаги, поднесенной к отверстию пробирки (не касаться стенок!), а также по появлению белого дыма NH_4Cl , если стеклянную палочку, смоченную концентрированной HCl , подержать в парах NH_3 :



Красная лакмусовая бумага в парах синее, а бесцветная фенолфталеиновая бумага окрашивается в малиновый цвет.

6. Реактив Несслера $\text{K}_2[\text{HgI}_4]$ с KOH образует с катионом NH_4^+ красно-бурый аморфный осадок $[\text{NH}_2\text{Hg}_2\text{O}]\text{I}$:



В пробирку вносят 2 – 3 капли анализируемого раствора или соли аммония, 4 – 5 капель концентрированного раствора NaOH , выпавшие гидроокиси тяжелых металлов центрифугируют. К центрифугату добавляют 6 – 8 капель реактива Несслера (необходим избыток). В присутствии катионов NH_4^+ выпадает красно-бурый осадок.

7. Удаление иона аммония. Ион NH_4^+ мешает обнаружению ионов Na^+ и K^+ , поэтому его необходимо удалить из раствора перед обнаружением этих ионов. Для удаления иона аммония обычно используют реакцию (2.6.5) и летучесть его солей при нагревании.

В пробирку помещают 6 – 8 капель раствора, содержащего соль аммония, добавляют одну каплю фенолфталеина и Na_2CO_3 (сухую соль) или концентрированный раствор NaOH до ярко малиновой окраски ($\text{pH} = 10$). Содержимое пробирки нагревают, прозрачный центрифугат переносят в фарфоровую чашку, выпаривают досуха до исчезновения белого дыма. Сухой остаток растворяют в 3 – 4 каплях дистиллированной воды и в 1 капле раствора проверяют полноту удаления иона аммония реактивом Нес-слера. Если NH_4^+ полностью не удален, операцию повторяют до полного удаления иона аммония из раствора.

ЛАБОРАТОРНАЯ РАБОТА № 3

КАЧЕСТВЕННЫЕ РЕАКЦИИ АНИОНОВ

Цель: изучение реакций, используемых в качественном анализе анионов

В форме анионов существуют обычно *p*-элементы IV–VII групп 2, 3, 4 и, реже, 5 и 6 периодов периодической системы элементов Д. И. Менделеева. В виде анионов в растворе могут быть бор – элемент III группы 2 периода и ионы *d*-элементов в их высших степенях окисления. Для элементов с переменной степенью окисления характерно образование нескольких анионов с различными свойствами (Cl^- , ClO^- , ClO_2^- , ClO_4^-). Большинство *p*-элементов образуют анионы кислородсодержащих кислот: SO_4^{2-} , SO_3^{2-} , $\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$, CO_3^{2-} , PO_4^{3-} , NO_3^- , и только для *p*-элементов главных подгрупп VI и VII групп характерно образование анионов бескислородных кислот: Cl^- , Br^- , I^- , S^{2-} .

Аналитические классификации анионов основаны на их окислительно-восстановительных свойствах, способности образовывать с катионами малорастворимые соединения, на реакциях взаимодействия некоторых анионов с кислотами с выделением газообразных продуктов. В отличие от катионов, общепринятой классификации анионов, учитывающей все эти свойства, не существует.

Таблица 3 - Классификация анионов, основанная на реакциях осаждения

Группа	Анионы	Групповой признак	Групповой реагент
I	SO_4^{2-} , SO_3^{2-} , $\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$, CO_3^{2-} , $\text{C}_2\text{O}_4^{2-}$, PO_4^{3-} , SiO_3^{2-} , $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$, CrO_4^{2-} , F^- , $\text{B}_4\text{O}_7^{2-}$ (BO_2^-), AsO_3^{3-} , AsO_4^{3-}	Соли бария и серебра не растворимы в воде, но растворимы в HNO_3 , HCl (за исключением BaSO_4).	BaCl_2 в нейтральной или слабощелочной среде
II	S^{2-} , Cl^- , Br^- , I^- , SCN^- , CN^- , IO_3^- , BrO_3^-	Соли бария растворимы, а соли серебра нерастворимы в воде и разбавленной HNO_3 (кроме BrO_3^-).	AgNO_3 в присутствии 2 М HNO_3
III	NO_3^- , NO_2^- , CH_3COO^- , MnO_4^- и др.	Соли бария и серебра растворимы в воде	Отсутствует

Таблица 4 - Классификация анионов по их окислительно-восстановительным свойствам

Группа	Анионы	Групповой признак	Групповой реагент
I	NO_2^- , $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$, AsO_4^{3-} , BrO_3^-	<i>Окислители:</i> выделение свободного иода	$\text{KI} + \text{H}_2\text{SO}_4$
	NO_3^- , NO_2^- , $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$, MnO_4^-	<i>Окислители:</i> выделение MnCl_6^{2-} бурого цвета	$\text{MnCl}_2 + \text{HCl}$ (конц.)
II	S^{2-} , SO_3^{2-} , $\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$, NO_2^- , $\text{C}_2\text{O}_4^{2-}$, Cl^- , Br^- , I^- , SCN^- , CN^- , AsO_3^{3-}	<i>Восстановители:</i> обесцвечивание раствора перманганата калия с образованием Mn^{2+}	$\text{KMnO}_4 + \text{H}_2\text{SO}_4$
	S^{2-} , SO_3^{2-} , $\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$, AsO_3^{3-}	<i>Восстановители:</i> восстановление I_2 до I^- , исчезновение синей окраски	I_2 в $\text{KI} + \text{H}_2\text{SO}_4$ (крахмал)
III	SO_4^{2-} , CO_3^{2-} , PO_4^{3-} , CH_3COO^- , SiO_3^{2-} , $\text{B}_4\text{O}_7^{2-}$ (BO_2^-)	Индиifferentные	Отсутствует

Качественные реакции анионов I группы

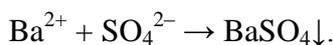
Раствор BaCl_2 с анионами I группы: SO_4^{2-} , SO_3^{2-} , $\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$, CO_3^{2-} , $\text{C}_2\text{O}_4^{2-}$, PO_4^{3-} , SiO_3^{2-} при pH 7 – 9 образует осадки белого цвета. Наиболее растворимым является BaS_2O_3 , поэтому $\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$ осаждается ионами Ba^{2+} только из концентрированных растворов и не осаждается ионами Sr^{2+} . Осадки BaCO_3 , BaSO_3 , BaS_2O_3 растворяются в минеральных кислотах с выделением газов CO_2 и SO_2 , а растворение BaS_2O_3 сопровождается помутнением раствора вследствие выделения свободной серы. Осадки $\text{Ba}_3(\text{PO}_4)_2$ и BaCO_3 растворимы в уксусной кислоте при обычных условиях, а BaC_2O_4 – при кипячении.

Катионы Ag^+ также осаждают указанные анионы I группы из водных растворов, но осадки растворимы в азотнокислом растворе. Соли свинца этих анионов также малорастворимы в воде.

Из многочисленных аналитических реакций анионов предлагается выполнить основные реакции, необходимые для обнаружения анионов при совместном присутствии в смеси веществ.

Реакции обнаружения сульфат-иона, SO_4^{2-}

1. Хлорид бария с SO_4^{2-} образует белый кристаллический осадок BaSO_4 , практически нерастворимый в кислотах:



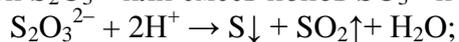
Осадок частично растворим в концентрированной H_2SO_4 :



Предел обнаружения 10 мкг.

К 2 – 3 каплям раствора Na_2SO_4 , подкисленного несколькими каплями 2 М HCl , добавляют 1 – 2 капли раствора BaCl_2 . Образуется белый осадок BaSO_4 .

Реакцию с BaCl_2 можно сделать селективной для определения SO_4^{2-} после устранения мешающего влияния белого осадка серы, образующегося при подкислении раствора, содержащего ион $\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$ или смесь ионов SO_3^{2-} и S^{2-} :

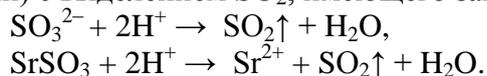


Для этого в испытуемый раствор предварительно следует добавить HCl (1:1), прокипятить с целью удаления SO_2 (и H_2S), белый осадок серы отфильтровать и только после этого добавлять BaCl_2 .

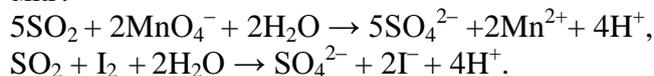
Сульфат-ионы обнаруживают также микрокристаллоскопической реакцией с солями кальция, по обесцвечиванию родизоната бария, по реакции с карбонатом бария и фенолфталеином в нейтральной среде и др.

Реакции обнаружения сульфит-иона, SO_3^{2-}

2. Минеральные кислоты разлагают сульфиты (как в водном растворе, так и при действии на соли) с выделением SO_2 , имеющего запах горячей серы:

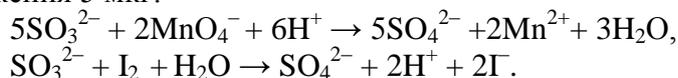


Разложение усиливается при нагревании и понижении pH среды. Выделяющийся SO_2 проявляет восстановительные свойства –обесцвечивает раствор I_2 и KMnO_4 . Предел обнаружения 20 мкг.



К 2 – 3 каплям раствора, содержащего SO_3^{2-} , прибавляют 2 – 3 капли 1 М раствора H_2SO_4 и 1 – 2 капли разбавленного раствора KMnO_4 . После нагревания раствор KMnO_4 обесцвечивается. Вместо KMnO_4 можно использовать раствор I_2 , к которому добавлено несколько капель крахмала. Наблюдается исчезновение синей окраски.

3. Окислители (KMnO_4 , I_2) окисляют в растворе ионы SO_3^{2-} до SO_4^{2-} (как и SO_2). Предел обнаружения 5 мкг.



В пробирку помещают 1 – 2 капли раствора KMnO_4 , добавляют 3 – 4 капли 1М раствора H_2SO_4 и по каплям раствор Na_2SO_3 до обесцвечивания реакционной смеси. В другую пробирку помещают 1 – 2 капли раствора I_2 , 2 – 3 капли раствора крахмала и по каплям добавляют раствор Na_2SO_3 до обесцвечивания реакционной смеси.

Для обнаружения сульфит-ионов используют также его способность восстанавливаться цинком до H_2S , реакции с красителями (обесцвечивание фуксина, малахитового зеленого) и др.

Реакции обнаружения тиосульфат-иона, $\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$

4. Кислоты разлагают тиосульфаты с выделением тиосерной кислоты, которая распадается на SO_2 и S:



Предел обнаружения 10 мкг.

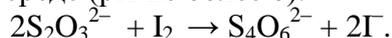
К 2 – 3 каплям раствора $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ добавляют 2 – 3 капли 2М раствора HCl . Раствор мутнеет вследствие выделения серы.

Этой реакцией можно обнаружить $\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$ в присутствии всех анионов, за исключением пары SO_3^{2-} и S^{2-} , также выделяющей серу в кислой среде:



В их присутствии $\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$ обнаруживают в растворе после осаждения ионами Sr^{2+} других анионов I группы.

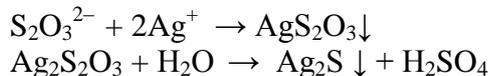
5. Раствор иода окисляет $\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$ до тетраионат-иона в слабокислой, нейтральной и слабощелочной среде (pH не более 8):



Предел обнаружения 5 мкг.

К 2 – 3 каплям раствора I_2 добавляют 1 каплю крахмала, 3 – 5 капель (до обесцвечивания) раствора $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$.

6. Нитрат серебра AgNO_3 образует с $\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$ белый осадок $\text{Ag}_2\text{S}_2\text{O}_3$, который быстро желтеет, буреет и становится черным за счет образования Ag_2S (процесс ускоряется при нагревании):



Черный осадок растворяется при нагревании в разбавленной HNO_3 :



Тиосульфат серебра растворяется в избытке тиосульфата натрия с образованием комплексных соединений. Следовательно, осадок $\text{Ag}_2\text{S}_2\text{O}_3\downarrow$ может выпасть на холоду только при избытке ионов серебра.

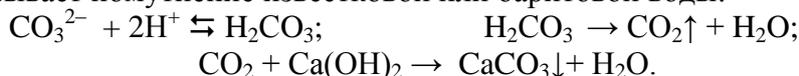
Предел обнаружения 10 мкг.

К 2 – 3 каплям раствора $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ добавляют 3 – 5 капель раствора AgNO_3 , нагревают и перемешивают. Выпавший белый осадок желтеет, буреет и становится черным.

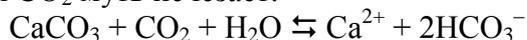
При обнаружении в растворе иона S^{2-} , сразу образующего черный Ag_2S , мешающее влияние сульфид-иона устраняют осаждением его солями свинца в уксуснокислой среде или кадмия в нейтральной.

Реакции обнаружения карбонат-иона, CO_3^{2-}

7. Минеральные кислоты взаимодействуют с карбонатами и гидрокарбонатами с выделением CO_2 . Аналитическим эффектом является выделение характерных пузырьков газа CO_2 , который вызывает помутнение известковой или баритовой воды:



При большой концентрации CO_2 муть исчезает:

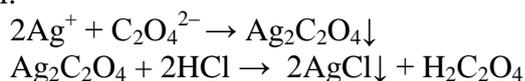


К 5 – 6 каплям раствора Na_2CO_3 добавляют 5 – 6 капель 2 М раствора HCl и наблюдают выделение пузырьков газа без цвета и запаха. Дополнительный аналитический эффект можно получить, используя газоотводную трубку, конец которой помещен в пробирку с известковой водой для улавливания CO_2 . При добавлении кислоты к сухому карбонату реакция происходит бурно («с шипением»).

Помутнение известковой воды происходит и при поглощении SO_2 , выделяющегося из подкисленных растворов сульфита и тиосульфата (реакции . 3.1.2 и 3.1.4). Для устранения мешающего влияния ионы $\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$ и SO_3^{2-} предварительно окисляют до SO_4^{2-} раствором H_2O_2 при нагревании.

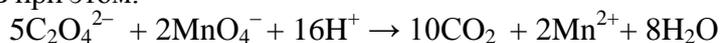
Реакции обнаружения оксалат-иона, $\text{C}_2\text{O}_4^{2-}$

8. Нитрат серебра AgNO_3 образует с ионами $\text{C}_2\text{O}_4^{2-}$ белый творожистый осадок $\text{Ag}_2\text{C}_2\text{O}_4$, растворимый в HNO_3 и 25%-ном NH_3 . При действии HCl на оксалат серебра образуется AgCl .



К 2 – 3 каплям раствора оксалата аммония в трех пробирках добавляют равный объем раствора AgNO_3 . Исследуют растворимость выпавшего осадка в 2М HCl , в 25%-ном NH_3 и в HNO_3 .

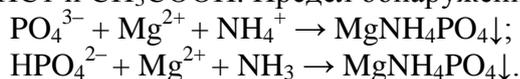
9. Перманганат калия KMnO_4 при нагревании в сернокислой среде окисляет ионы $\text{C}_2\text{O}_4^{2-}$ до CO_2 , обесцвечиваясь при этом:



К 2 – 3 каплям раствора оксалата аммония добавляют 3 – 5 капель раствора серной кислоты, нагревают до 60 – 70 °С и медленно, по каплям прибавляют разбавленный раствор KMnO_4 . Наблюдают обесцвечивание раствора и выделение пузырьков газа. Дополнительный аналитический эффект можно получить, используя газоотводную трубку, конец которой помещен в пробирку с известковой водой для улавливания CO_2 .

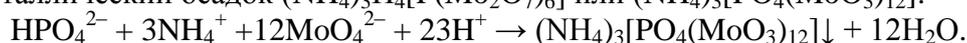
Реакции обнаружения ортофосфат-иона, PO_4^{3-}

10. Магнезиальная смесь (раствор, содержащий MgCl_2 , NH_3 , NH_4Cl) с ионами PO_4^{3-} и HPO_4^{2-} образует белый кристаллический осадок MgNH_4PO_4 , нерастворимый в аммиаке, но растворимый в HCl и CH_3COOH . Предел обнаружения 5 мкг.

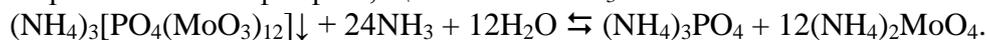


К 2 – 3 каплям раствора Na_2HPO_4 прибавляют 4 – 5 капель магниальной смеси и перемешивают. Образуется белый кристаллический осадок магнийаммонийфосфата.

11. Молибденовая жидкость (раствор $(\text{NH}_4)_2\text{MoO}_4$ в HNO_3) образует с ионами PO_4^{3-} желтый кристаллический осадок $(\text{NH}_4)_3\text{H}_4[\text{P}(\text{Mo}_2\text{O}_7)_6]$ или $(\text{NH}_4)_3[\text{PO}_4(\text{MoO}_3)_{12}]$:



Осадок растворим в избытке фосфата, щелочах и в NH_3 :

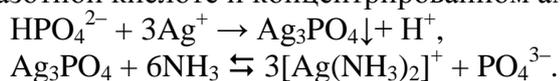


Предел обнаружения фосфата составляет 0,5 мкг и может быть понижен при введении твердого NH_4NO_3 . Необходим избыток молибденовой жидкости.

В пробирку помещают 1 – 2 капли раствора Na_2HPO_4 , 3 – 5 капель молибденовой жидкости (или 6 – 7 капель концентрированной HNO_3 , несколько кристалликов NH_4NO_3 и 6 – 9 капель раствора молибдата аммония) и слегка нагревают (40 – 50°C). Образуется желтый кристаллический осадок.

В присутствии ионов-восстановителей: $\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$, SO_3^{2-} , S^{2-} , большого количества Cl^- происходит восстановление молибдат-иона и $[\text{PO}_4(\text{MoO}_3)_{12}]^{3-}$ до «молибденовой сини» (соединений молибдена в низших степенях окисления). В таком случае перед обнаружением фосфат-иона восстановители окисляют 6М HNO_3 при кипячении. Ион SiO_3^{2-} в тех же условиях образует молибдосиликат аммония $(\text{NH}_4)_4\text{Si}(\text{Mo}_3\text{O}_{10})_4$ желтого цвета, который, в отличие от молибдофосфата аммония, растворим в HNO_3 .

12. Нитрат серебра образует с ионами PO_4^{3-} (HPO_4^{2-}) осадок желтого цвета Ag_3PO_4 , растворимый в азотной кислоте и концентрированном аммиаке:



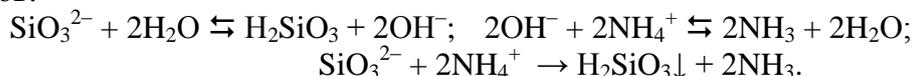
К 2 – 3 каплям раствора Na_2HPO_4 прибавляют 1 – 2 капли раствора AgNO_3 . Выпавший осадок исследуют на растворимость в HNO_3 и NH_3 .

Реакции обнаружения силикат-иона, SiO_3^{2-}

13. Разбавленные кислоты при медленном! добавлении к раствору силиката натрия выделяют студенистый осадок (гель) $n\text{SiO}_2 \cdot m\text{H}_2\text{O}$ кремниевых кислот. При неоднократном выпаривании раствора с концентрированной HCl досуха кремниевая кислота переходит в практически нерастворимое в кислотах состояние и при обработке раствором кислоты осаждается (так можно обнаружить SiO_3^{2-} в присутствии всех анионов).

К 2 – 3 каплям раствора силиката натрия добавляют по каплям, медленно, 2М HCl , нагревая при этом пробирку. Образуется белый студенистый осадок.

14. Соли аммония выделяют из растворов силикатов кремниевую кислоту полнее, чем кислоты (усиление гидролиза до H_2SiO_3). Так обнаруживают SiO_3^{2-} в присутствии всех анионов:



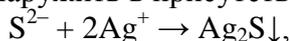
К 4 – 5 каплям раствора силиката прибавляют 3 капли раствора NH_4Cl и нагревают. Образуется белый студенистый осадок.

Качественные реакции анионов II группы

Групповым реагентом на анионы второй группы (из приведенных в табл.3.1, изучаются S^{2-} , Cl^- , Br^- , I^- , SCN^-) является водный раствор AgNO_3 в 2М HNO_3 . Из образующихся осадков солей серебра только Ag_2S растворяется в азотной кислоте при нагревании. Бариевые соли указанных анионов растворимы в воде. Эти анионы обладают восстановительными свойствами, наиболее выраженными у сульфид-иона. Анионы Cl^- , Br^- , I^- и SCN^- образуют сильные одноосновные кислоты и практически не гидролизуются в водном растворе. Для этих анионов характерны также реакции комплексообразования.

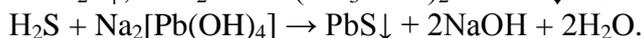
Реакции обнаружения сульфид-иона, S^{2-}

1. Нитрат серебра образует с S^{2-} черный осадок Ag_2S , нерастворимый в NH_3 , $Na_2S_2O_3$, KCN , но растворимый при нагревании в 2 М HNO_3 . По образованию Ag_2S сульфид-ион можно обнаружить в присутствии всех анионов.



К 1 – 2 каплям раствора Na_2S прибавляют 1-2 капли раствора $AgNO_3$. Образуется черный осадок.

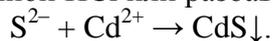
2. Разбавленные кислоты (H_2SO_4 или HCl) разлагают растворимые и малорастворимые в воде сульфиды с выделением H_2S , который можно обнаружить по характерному запаху тухлых яиц или по почернению фильтровальной бумаги, пропитанной раствором ацетата свинца или гидроксокомплекса свинца.



В пробирку вносят 2 – 3 капли раствора Na_2S и прибавляют 3 – 4 капли раствора H_2SO_4 или HCl . Ощущается характерный запах сероводорода. К отверстию пробирки подносят смоченную раствором ацетата свинца или гидроксокомплекса свинца фильтровальную бумагу и наблюдают образование черного осадка (пятна) PbS .

H_2S ядовит и все работы с его выделением следует проводить под тягой!

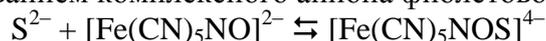
3. Соли кадмия образуют с ионом S^{2-} желтый осадок, растворимый в концентрированной HCl или разбавленной HNO_3 :



Реакцией с Cd^{2+} можно обнаружить S^{2-} в присутствии всех анионов. Кроме того, осаждение в виде CdS используют для отделения S^{2-} от других серосодержащих анионов. Лучше использовать малорастворимую соль $CdCO_3$, чтобы оставить в растворе SO_3^{2-} .

В пробирку вносят 2 – 3 капли раствора Na_2S и прибавляют 3 – 4 капли раствора H_2SO_4 или HCl . Ощущается характерный запах сероводорода. К отверстию пробирки подносят фильтровальную бумагу, смоченную раствором ацетата свинца или гидроксокомплекса свинца, и наблюдают образование черного осадка (пятна) PbS .

Сульфид-ион вступает в многочисленные реакции осаждения с разными катионами; восстанавливает раствор иода и перманганата с выделением серы и др. Важное аналитическое значение имеет его реакция с нитропруссидом натрия в щелочной или аммиачной среде с образованием комплексного аниона фиолетового цвета:



Реакции обнаружения хлорид-иона, Cl^-

4. Нитрат серебра образует с Cl^- белый творожистый осадок $AgCl$, нерастворимый в HNO_3 , но легко растворимый в растворах NH_3 (2.1.2), $(NH_4)_2CO_3$, $Na_2S_2O_3$ и KCN . Предел обнаружения 10 мкг.

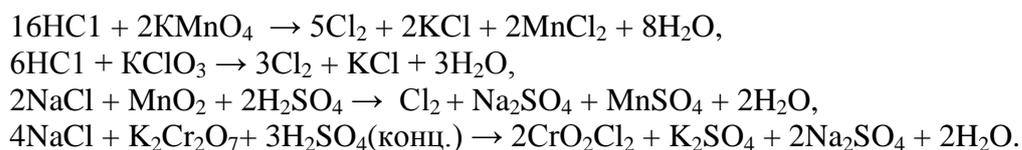


Аналитически важным является свойство осадка $AgCl$ растворяться в 12 %-ном карбонате аммония, в отличие от $AgBr$, AgI , $AgSCN$:



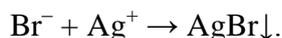
К 2 – 3 каплям раствора, содержащего хлорид-ионы, добавляют 2 – 3 капли раствора $AgNO_3$. Образуется белый творожистый осадок. Проверяют его растворимость в растворах указанных веществ.

Обнаружить Cl^- ионы реакциями с нитратом серебра и аммиаком в присутствии больших количеств Br^- , I^- и SCN^- можно после их окисления H_2O_2 в уксуснокислом растворе и связывания Br_2 и I_2 8-оксихинолином. Сильные окислители $KMnO_4$, MnO_2 , PbO_2 и др. в кислой среде окисляют хлорид ионы до Cl_2 , обнаруживаемого по посинению иодид-крахмальной бумаги; $K_2Cr_2O_7$ образует в серноокислой среде с твердыми хлоридами красно-бурые пары хлорида хрома CrO_2Cl_2 :



Реакции обнаружения бромид-иона, Br^-

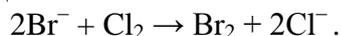
5. Нитрат серебра образует с Br^- бледно-желтый осадок AgBr , нерастворимый в HNO_3 , малорастворимый в NH_3 , практически нерастворимый в $(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$, и хорошо растворимый в $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ и KCN .



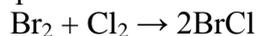
Предел обнаружения 5 мкг.

К 2 – 3 каплям раствора, содержащего бромид-ионы, добавляют 2 – 3 капли раствора AgNO_3 . Образуется бледно-желтый осадок (окраска зависит от размера частиц – при мелких почти белый).

6. Хлорная вода - водный раствор Cl_2 (а также NaClO , KMnO_4 , KBrO_3 , хлорамин и другие окислители в кислой среде) окисляет Br^- -ионы до свободного Br_2 , окрашивающего водный раствор в желто-бурый цвет, а слой органического растворителя (CHCl_3 , CCl_4 , C_6H_6) – в оранжевый цвет.



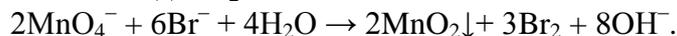
При избытке Cl_2 органический слой становится светло-желтым:



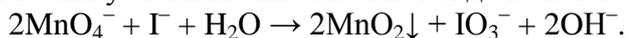
Реакции мешает присутствие Γ^- иона и анионов-восстановителей первой группы.

К 3 – 4 каплям раствора KBr или NaBr добавляют 2 – 3 капли 1М раствора H_2SO_4 , 4 – 5 капель органического растворителя (CHCl_3 , CCl_4 , C_6H_6) и по каплям при встряхивании хлорную воду. Наблюдают окрашивание органического слоя в оранжевый цвет.

7. Перманганат калия в нейтральной или слабощелочной среде в присутствии Cu^{2+} (катализатор) окисляет Br^- -ионы до Br_2 :



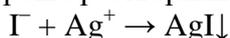
Бром обнаруживают по реакции с флуоресцеином, который с парами брома образует тетрабромфлуоресцеин (эозин) красного цвета. Проведению этой реакции не мешают Γ^- ионы, так как в этих условиях они окисляются до ионов IO_3^- :



К 4 – 5 каплям раствора KBr добавляют 2 – 3 капли соли Cu^{2+} , 1 – 2 капли 2М раствора NaOH (если $\text{pH} < 7$), по каплям раствор KMnO_4 до исчезающей красно-фиолетовой окраски, слегка нагревают и подносят к отверстию пробирки фильтровальную бумажку, смоченную флуоресцеином.

Реакции обнаружения иодид-иона, Γ^-

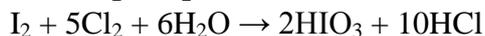
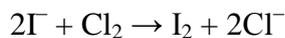
8. Нитрат серебра образует с ионами Γ^- желтый осадок AgI , нерастворимый в HNO_3 , NH_3 , $(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$, но хорошо растворимый в $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ и KCN . Предел обнаружения 1 мкг.



К 2 – 3 каплям раствора, содержащего ионы Γ^- , добавляют 2 – 3 капли раствора AgNO_3 . Образуется желтый осадок.

9. Хлорная вода окисляет ионы Γ^- до I_2 . Водный раствор приобретает при этом желто-бурый цвет, а слой органического растворителя (CHCl_3 , CCl_4 , C_6H_6) – красно-фиолетовый цвет.

При избытке хлорной воды происходит дальнейшее окисление иода и органический слой обесцвечивается:

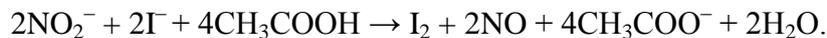


Кроме того, образующийся молекулярный иод обнаруживается реакцией с крахмалом,

который образует с I_2 (точнее с I_3^-) комплекс синего цвета.

К 2 – 3 каплям раствора KI или NaI прибавляют 2 – 3 капли 1M раствора H_2SO_4 , 1 – 2 капли крахмала или 3 – 5 капель органического растворителя ($CHCl_3$, CCl_4 , C_6H_6). Затем по каплям при встряхивании добавляют хлорную воду и наблюдают изменение окраски в соответствии с протекающими реакциями.

10. Нитрит калия (натрия) в среде H_2SO_4 , HCl , CH_3COOH окисляет Γ до I_2 (но не окисляет Br^- -ионы). Реагирующие с иодом ионы-восстановители ($S_2O_3^{2-}$, SO_3^{2-} и S^{2-}) мешают реакции.

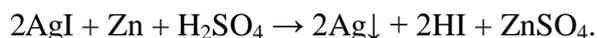


Эту реакцию используют для обнаружения Γ , NO_2^- , их совместного присутствия и для удаления Γ в виде I_2 при нагревании раствора.

В пробирке к 2 – 3 каплям раствора KI прибавляют 1 – 2 капли 1M раствора H_2SO_4 (HCl , CH_3COOH) и 2 – 3 капли раствора $NaNO_2$ или KNO_2 , несколько капель амилового спирта и встряхивают. Органический слой окрашивается в красно-фиолетовый цвет. Можно использовать 1 – 2 капли раствора крахмала и наблюдать синее окрашивание водного слоя.

Обнаружить Γ -ионы можно реакцией образования ярко-желтого осадка PbI_2 (реакция «золотого дождя» для обнаружения иона Pb^{2+} , 2.1.7); черного осадка BiI_3 , растворяющегося в избытке Γ с образованием желто-оранжевого комплексного иона $[BiI_4]^-$ (2.4.13). Иодид-ионы окисляются в кислой среде многими окислителями: H_2O_2 , $KMnO_4$, $FeCl_3$, $KBrO_3$ и др.

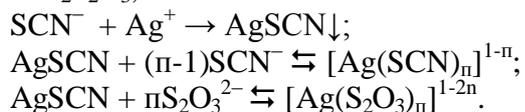
11. Растворение AgI и $AgBr$ и последовательное обнаружение ионов Γ и Br^- . Растворение проводят в серной кислоте в присутствии восстановителя – металлического цинка:



При совместном присутствии в растворе ионы Γ и Br^- можно обнаружить, добавляя по каплям хлорную воду к серноокислому раствору галогенидов в присутствии органического растворителя. В первую очередь как более сильный восстановитель окисляется Γ до I_2 (красно-фиолетовый цвет органического слоя). Избыток хлорной воды окисляет I_2 до бесцветной HI_3O_3 . Далее происходит окисление Br^- до Br_2 (оранжевый цвет органического слоя), а при большом избытке хлорной воды органический слой становится желтым из-за образования $BrCl$.

Реакции обнаружения тиоцианат-иона, SCN^-

12. Нитрат серебра образует с SCN^- белый творожистый осадок $AgSCN$. Осадок не растворим в HNO_3 и $(NH_4)_2CO_3$, частично растворим в водном NH_3 , в избытке тиоцианат-ионов и легко растворим в $Na_2S_2O_3$, KCN .



К 2 – 3 каплям раствора, содержащего SCN^- -ионы, добавляют 2 – 3 капли раствора $AgNO_3$. Образуется белый творожистый осадок. Проверяют его растворимость в $KSCN$, $Na_2S_2O_3$, NH_3 и HNO_3 .

13. Соли железа (III) образуют с SCN^- комплексы кроваво-красного цвета $[Fe(SCN)_n]^{3-n}$, где $n = 1 - 6$ (самая чувствительная реакция на ион SCN^-) (см. также 2.4.8).

К 1 – 2 каплям раствора, содержащего SCN^- -ионы, добавляют 1 – 2 капли 1M H_2SO_4 и 1 – 2 капли раствора $FeCl_3$. Появляется темно-красная окраска. При низкой концентрации SCN^- (розовая окраска) образующиеся комплексы экстрагируют для усиления эффекта, встряхивая раствор с 8 – 10 каплями амилового спирта или диэтилового эфира.

Мешающее влияние оказывают вещества: лиганды для железа (III) (щавелевая, винная, лимонная кислоты, CH_3COO^- -ионы, PO_4^{3-} , F^-); ионы, восстанавливающие Fe^{3+} (Γ и другие) и ионы, окисляющие SCN^- . Поэтому при анализе смеси анионов SCN^- обнаруживают в осадке $AgSCN$, из которого ионы SCN^- вытесняют обработкой раствором KBr .

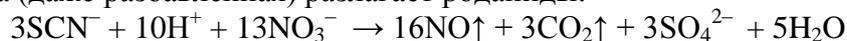
Соли кобальта (II) образуют с SCN^- синие комплексы, недостаточно прочные по сравнению с комплексами железа; соли меди (II) - комплексы изумрудно-зеленого цвета, а

осадок $\text{Cu}(\text{SCN})_2$ имеет черную окраску.

Сера S^{2-} в тиоцианат-ионах окисляется сильными окислителями: KIO_3 (в кислой среде), KMnO_4 (в кислой, щелочной) до серы (VI), при этом выделяется чрезвычайно ядовитая синильная кислота:



Азотная кислота (даже разбавленная) разлагает роданиды:



Серная кислота (1:1) разлагает сухие роданиды с выделением ядовитых газов.

Качественные реакции анионов III группы

Реакции обнаружения нитрат-иона, NO_3^-

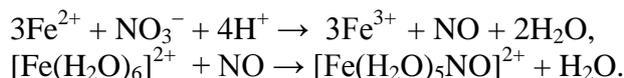
1. Металлический Al (или Zn) в щелочной среде восстанавливает NO_3^- -ионы до NH_3 :



К 3–4 каплям раствора NaNO_3 прибавляют 6–8 капель 2М раствора NaOH и немного алюминиевой стружки или цинковой пыли. Смесь осторожно нагревают, предварительно прикрыв пробирку ватой, на которую сверху помещают увлажненную универсальную или фенолфталеиновую индикаторную бумажку. Аммиак обнаруживают по посинению универсальной, покраснению фенолфталеиновой бумажки или по запаху.

При проведении реакции должны отсутствовать ионы NH_4^+ и другие азотсодержащие анионы. NH_4^+ можно удалить длительным кипячением с NaOH .

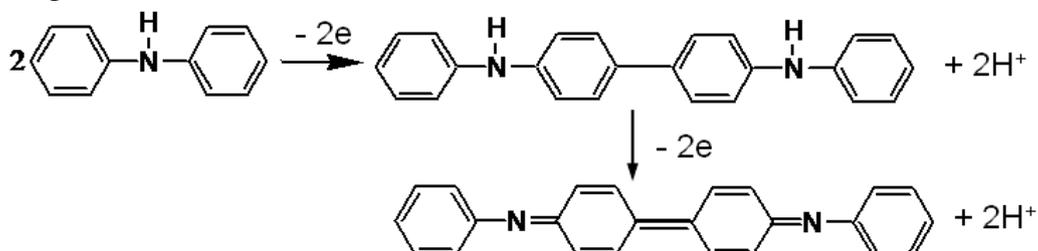
2. Сульфат железа(II) в присутствии H_2SO_4 (конц.) восстанавливает NO_3^- до оксида азота (II), который с избытком Fe (II) образует комплексные ионы $[\text{Fe}(\text{H}_2\text{O})_5\text{NO}]^{2+}$ бурого цвета:



Предел обнаружения 2,5 мкг.

а) на стеклянную пластинку помещают каплю раствора NaNO_3 , 1–2 кристаллика FeSO_4 и осторожно каплю H_2SO_4 (конц.). Вокруг кристалликов образуются бурые кольца; б) в пробирку вносят 4–6 капель раствора NaNO_3 , 6–8 капель насыщенного раствора FeSO_4 и осторожно по стенке пробирки приливают по каплям концентрированную H_2SO_4 . При соприкосновении раствора H_2SO_4 с раствором в пробирке появляется бурое кольцо. Этой реакции мешают ионы NO_2^- (дают такую же реакцию), I^- и Br^- (окисляются серной кислотой до Br_2 и I_2 , раствор буреет); SCN^- (дает красную окраску с Fe^{3+}), анионы-окислители и анионы-восстановители. Поэтому реакцию проводят после осаждения анионов I и II групп, удаления NO_2^- (и ClO_3^-).

3. Дифениламин $(\text{C}_6\text{H}_5)_2\text{NH}$ в сернокислой среде окисляется ионами NO_3^- последовательно до N,N'-дифенилбензидина, а затем до синего дифенилдифенохинондиимина:



Предел обнаружения 0,5 мкг.

На стеклянную пластинку или в пробирку помещают 2–3 капли сернокислого раствора дифениламина и 1–2 капли раствора NaNO_3 . Появляется интенсивная синяя окраска (которая затем переходит в бурую и желтую вследствие необратимого разрушения продукта окисления).

Этой реакции мешает ион NO_2^- (дает такую же реакцию), катионы и анионы-окислители,

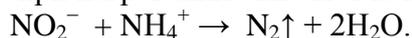
большие количества I^- (I_2). Поэтому реакцию можно проводить после восстановления окислителей сульфитом в кислой среде, а не восстанавливающийся при этом NO_2^- удаляется в виде азота (3.3.4).

Аналитическое значение имеют реакции с нитроном (микрорекристаллоскопическая): в кислой среде NO_3^- образует пучки игольчатых кристаллов нитрата нитрона $C_{20}H_{16}N_4HNO_3$; с антипирином, в кислой среде NO_3^- образует нитроантипирин ярко-красного цвета (NO_2^- образует нитрозоантипирин зеленого цвета).

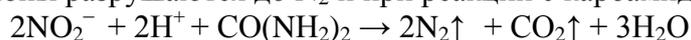
Реакции обнаружения нитрит-иона, NO_2^-

4. Реакция с солями аммония – реакция удаления NO_2^- .

Ион NO_2^- при нагревании окисляет катионы аммония NH_4^+ до свободного азота N_2 :



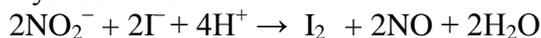
Аналогично нитрит-ионы разрушаются до N_2 и при реакции с карбамидом:



Эти реакции используют для удаления NO_2^- из раствора, в частности, для устранения его мешающего влияния при обнаружении NO_3^- .

В пробирку вносят 5 капель раствора, содержащего ионы NO_2^- , кристаллы NH_4Cl или $(NH_4)_2SO_4$ до получения насыщенного раствора и осторожно нагревают смесь. Наблюдается выделение пузырьков газа – азота. Полноту удаления проверяют в капле, взятой из пробирки, используя реакцию с KI в присутствии крахмала (реакции 3.2.10, 3.3.5).

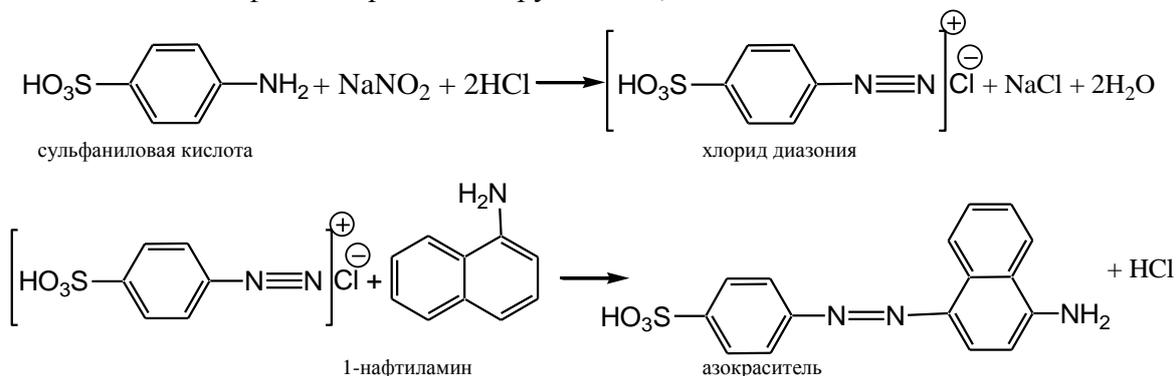
5. Иодид калия в разбавленных H_2SO_4 , HCl , CH_3COOH окисляется ионом NO_2^- до I_2 (см. 3.2.10). Реакция высокочувствительна.



В пробирке к 2 – 3 каплям раствора $NaNO_2$ или KNO_2 добавляют 1 – 2 капли 2M раствора HCl или CH_3COOH и 2 – 3 капли раствора KI , несколько капель органического растворителя и встряхивают. Органический слой окрашивается в красно-фиолетовый цвет. Для обнаружения I_2 можно использовать также 1 – 2 капли раствора крахмала, наблюдая появление синего окрашивания в водном растворе.

Реакции мешают другие окислители и восстановители, поэтому в их присутствии NO_2^- обнаруживают после осаждения анионов I и II групп. Ион NO_3^- не мешает обнаружению NO_2^- с помощью этой реакции. Подобные операции необходимы и при обнаружении NO_2^- по обесцвечиванию $KMnO_4$ в кислой среде.

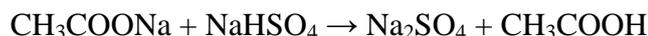
6. Реактив Грисса (раствор сульфаниловой кислоты и 1-нафтиламина) взаимодействует с ионами NO_2^- в кислой среде с образованием азокрасителя красного цвета. Реакция весьма специфична. Предел обнаружения 0,01 мкг.



В пробирку помещают 1 каплю раствора нитрита, 2 капли 2 M раствора уксусной кислоты и разбавляют 2 – 3 каплями воды. К полученному раствору добавляют реактив 1 – 2 капли реактива Грисса. Через несколько секунд раствор окрашивается в красный цвет. При большом содержании нитрита образующееся соединение быстро разрушается или даже не образуется совсем, поэтому следует брать разбавленный раствор нитрита.

Реакции обнаружения ацетат-иона, CH_3COO^-

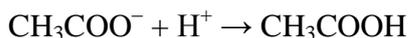
7. Кристаллический KHSO_4 (или NaHSO_4) при растирании с сухим веществом, содержащем ацетаты, выделяет свободную CH_3COOH , которую можно обнаружить по специфическому запаху:



Предел обнаружения 1 мкг.

В ступку поместить твердое исследуемое вещество, добавить гидросульфат натрия или калия и тщательно растереть. В присутствии ацетат-ионов появляется запах уксусной кислоты.

8. Разбавленная серная кислота и другие сильные кислоты при взаимодействии с ацетатами выделяют свободную уксусную кислоту, которую можно обнаружить по специфическому запаху:

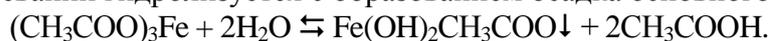


Предел обнаружения 15 мкг.

К 1 – 2 каплям раствора ацетата прибавить 3 – 4 капли раствора H_2SO_4 (1:1) и нагреть на водяной бане. Выделяющуюся уксусную кислоту можно обнаружить по запаху. Если к 1 – 2 каплям раствора ацетата прибавить 2 – 3 капли этилового спирта и нагреть на водяной бане, появляется приятный фруктовый запах уксусно-этилового эфира.

Обнаружению мешают анионы, образующие в кислой среде продукты с резким запахом. В этом случае анионы I и II групп предварительно осаждают.

9. Хлорид железа (III) образует с ионами CH_3COO^- при pH 5 – 8 растворимое в воде комплексное соединение красно-бурого цвета (крепкого чая), которое при разбавлении водой и нагревании гидролизует с образованием осадка основного ацетата железа(III).



К 6 – 7 каплям раствора ацетата натрия добавляют 2 – 3 капли раствора FeCl_3 . Раствор окрашивается в красно-бурый цвет. Осторожно нагревают содержимое пробирки до кипения и кипятят раствор. При этом из раствора выпадает красно-бурый осадок.

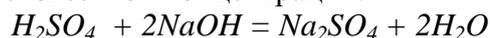
Реакции мешают SO_3^{2-} , CO_3^{2-} , PO_4^{3-} и др., образующие осадки с ионом Fe^{3+} , а также SCN^- , Г. В этом случае анионы I и II групп предварительно осаждают.

ЛАБОРАТОРНАЯ РАБОТА № 4

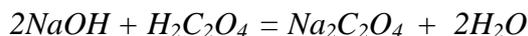
ОПРЕДЕЛЕНИЕ СОДЕРЖАНИЯ СЕРНОЙ КИСЛОТЫ МЕТОДОМ КИСЛОТНО-ОСНОВНОГО ТИТРОВАНИЯ

Цель: определить содержание серной кислоты методом кислотно-основного титрования.

Определение основано на титровании стандартным раствором гидроксида натрия раствора серной кислоты неизвестной концентрации.



Титр раствора NaOH может быть установлен по стандартному раствору щавелевой кислоты ($\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$).



$$M_9 (1/2 \text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}) = M (\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O})/2 = 126,06/2 = 63,03$$

Таким образом, данная работа состоит из двух этапов.

I Установление концентрации раствора NaOH

Приготовление 0,1 М раствора NaOH

1 вариант: Рассчитывают количество NaOH необходимое для приготовления 0,1 М раствора. Щелочь взвешивают на кальке на теххимических весах и вносят в мерную колбу вместимостью 250 мл. Дистиллированной водой доводят объем жидкости в колбе до метки и тщательно перемешивают.

2 вариант: NaOH приготавливают разбавлением исходного 1М раствора.

Выполнение определения

1. В мерной колбе вместимостью 100,00 мл, готовят раствор щавелевой кислоты концентрацией 0,1000М путем разбавления исходного.

2. Бюретку заполняют раствором гидроксида натрия.

3. В колбу для титрования помещают аликвоту (10,00мл) раствора щавелевой кислоты и 2-3 капли фенолфталеина.

4. Колбу с титруемым раствором помещают под бюретку на лист белой бумаги и, непрерывно перемешивая плавными круговыми движениями, приливают из бюретки раствор щелочи.

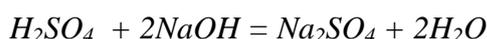
Титрование заканчивают, когда от одной капли раствора щелочи первоначально бесцветная окраска титруемого раствора становится розово-красной. Титрование проводят не менее трех раз. Фиксируют объем по бюретке. Для расчета концентрации NaOH используют среднее из трех значений объема раствора титранта.

Расчет концентрации NaOH

$$\bar{C}(\text{NaOH}) = \frac{\bar{C}(1/2 \text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}) \cdot V(\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O})}{\bar{V}(\text{NaOH})}$$

II Определение содержания серной кислоты

Определение основано на титровании стандартным раствором гидроксида натрия раствора серной кислоты неизвестной концентрации в присутствии метилового оранжевого. При этом протекает реакция:



Молярная масса эквивалента равна $1/2M(\text{H}_2\text{SO}_4) = 98,07/2 = 49,035$ г/моль

Выполнение определения

1. Получают у преподавателя задачу, содержащую серную кислоту (контрольный раствор), в мерной колбе вместимостью 100,00мл.

2. Разбавляют контрольный раствор до метки дистиллированной водой и тщательно перемешивают.

3. Бюретку заполняют раствором щелочи с точно известной концентрацией.

4. В колбу для титрования помещают аликвоту (10,00мл) контрольного раствора, 2-3 капли раствора метилового оранжевого. Титрование заканчивают, когда от одной капли раствора щелочи первоначально розовая окраска титруемого раствора становится желтой. Фиксируют объем по бюретке. Выполняют не менее 3-х параллельных титрований.

5. Расчет результатов определений

$$\bar{C}(1/2 \text{H}_2\text{SO}_4) = \frac{\bar{C}(\text{NaOH}) \cdot \bar{V}(\text{NaOH})}{V(\text{H}_2\text{SO}_4)}$$

$$\bar{T}(\text{H}_2\text{SO}_4) = \frac{\bar{C}(1/2 \text{H}_2\text{SO}_4) \cdot 1/2M(\text{H}_2\text{SO}_4)}{1000}$$

$$\bar{m}(H_2SO_4) = \bar{T}(H_2SO_4) \cdot V_{м.к.},$$

где $V_{м.к.}$ – объем мерной колбы

Проводят статистическую обработку результатов анализа.

Численные значения, используемые в статистической обработке, называются вариантами и обозначаются символом «х». При обработке n вариант вычисляют \bar{x} – среднее для ряда n обрабатываемых вариант.

$$\bar{x} = \frac{x_1 + x_2 + x_3 + \dots + x_n}{n}$$

S – стандартное отклонение

$$S = \sqrt{\frac{\sum (x_i - x_{cp.})^2}{n - 1}}$$

Стандартное отклонение характеризует рассеяние отдельных вариант (результатов) относительно $x_{cp.}$.

При отсутствии систематических ошибок оценка правильности среднего определения проводится путем вычисления доверительного интервала, внутри которого с заданной степенью вероятности P лежит истинное значение определяемой величины:

$$\epsilon = \pm \frac{t_p \cdot S}{\sqrt{n}}$$

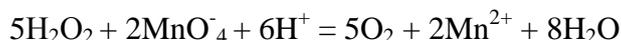
t_p – табличная величина- коэффициент Стьюдента, которая табулирована для определяемого значения степени вероятности P и числа степеней свободы k (или f) = $n-1$. Степень вероятности P задается самим экспериментатором. (обычно P принимают равным 0,95 или 0,90).

ЛАБОРАТОРНАЯ РАБОТА № 5

ОПРЕДЕЛЕНИЕ ПЕРОКСИДА ВОДОРОДА МЕТОДОМ ОКИСЛИТЕЛЬНО-ВОССТАНОВИТЕЛЬНОГО ТИТРОВАНИЯ

Цель: определить содержание пероксида водорода методом окислительно-восстановительного титрования.

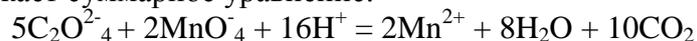
Определение основано на титровании пероксида водорода перманганатом калия по реакции:



Перманганат калия не удовлетворяет требованиям, предъявляемым к первичным стандартам, поэтому необходимо провести его стандартизацию, то есть определить концентрацию. В качестве установочных веществ применяют щавелевую кислоту, оксалат натрия, оксалат аммония и др.

I Стандартизация раствора перманганата калия по оксалату натрия

Взаимодействие между оксалат-ионами и перманганат-ионами протекает в несколько стадий, процесс отражает суммарное уравнение:



Это уравнение в полной мере не описывает процесс, хотя исходные и конечные продукты соответствуют приведенным в уравнении. Для начала реакции, необходимо присутствие в растворе хотя бы следов Mn^{2+} . Пока в растворе концентрация Mn^{2+} недостаточна, реакция между MnO_4^- и $C_2O_4^{2-}$ протекает очень медленно, когда же концентрация Mn^{2+} достигает определенной величины, реакция протекает с большой скоростью.

Выполнение определения:

1. В колбу для титрования вместимостью 100 мл помещают 10 мл H_2SO_4 и нагревают до $80-90^\circ\text{C}$.

2. В горячий раствор пипеткой вносят аликвоту 10,00 мл стандартного раствора оксалата натрия и титруют раствором перманганата калия. В начале титрования следующую каплю раствора перманганата калия прибавляют лишь после того, как совершенно исчезнет окраска от предыдущей капли. Затем, увеличив скорость приливания титранта, титруют до появления устойчивой в течение 30 с бледно-розовой окраски. По результатам 3 титрований находят средний объем титранта и рассчитывают концентрацию перманганата калия.

II Определение пероксида водорода

Выполнение определения:

1. В мерную колбу вместимостью 100,00 мл вносят аликвоту пероксида водорода с таким расчетом, чтобы получить примерно 0,02 М раствор, разбавляют дистиллированной водой до метки.

2. В колбу для титрования вместимостью 100 мл вносят пипеткой 10,00 мл полученного раствора пероксида водорода, прибавляют 10 мл ~ 1 М H_2SO_4 и титруют раствором перманганата калия до появления бледно-розовой окраски. Появившаяся окраска должна быть устойчива в течение 30 с. Первые две капли перманганата обесцвечиваются медленно, затем реакция (по мере накопления в растворе Mn^{2+}) протекает быстро.

3. По результатам титрования рассчитывают концентрацию пероксида водорода, результат определения представляют в масс %.

Расчет результатов анализа:

Массу пероксида водорода в 10 мл исходного раствора вычисляют по формуле:

$$m_{\text{средняя}}(\text{H}_2\text{O}_2) = \frac{C(1/5 \text{ KMnO}_4) \cdot V_{\text{средний}}(\text{KMnO}_4) \cdot M(1/2\text{H}_2\text{O}_2) \cdot V_{\text{м.к}}}{V_{\text{а}} \cdot 1000}$$

Зная плотность раствора H_2O_2 (например, $\rho = 1$ г/мл), рассчитывают массу исходного раствора пероксида водорода.

Например, $m(\text{H}_2\text{O}_2) = 10 \text{ мл} \cdot 1 \text{ г/мл} = 10 \text{ г}$

$$\omega(\text{H}_2\text{O}_2) = \frac{m_{\text{средняя}} \text{H}_2\text{O}_2}{m' \text{H}_2\text{O}_2} \cdot 100\%$$

ЛАБОРАТОРНАЯ РАБОТА № 6

ОПРЕДЕЛЕНИЕ ОБЩЕЙ ЖЕСТКОСТИ ВОДЫ МЕТОДОМ КОМПЛЕКСОНОМЕТРИЧЕСКОГО ТИТРОВАНИЯ

Цель: определить общую жесткость воды методом комплексонометрического титрования.

Жесткость воды обусловлена наличием в ней солей кальция и магния. Её выражают числом миллиграмм-эквивалентов кальция и магния в 1 литре. Тяжелые металлы титруются совместно с кальцием и магнием, поэтому их перед титрованием осаждают сульфидом натрия или диэтилдитиокарбаминатом натрия. Практически все ионы, присутствующие в воде, можно замаскировать триэтаноломином; не маскируются катионы щелочных металлов, кальция и магния.

Выполнение определения

1. Готовят 100,00 мл 0,01000 М раствора комплексона III (ЭДТА) разбавлением 0,1000 М раствора.

2. В колбу для титрования вводят пипеткой 50,00 мл исследуемой воды и приливают 5-7 мл аммиачной буферной смеси.

3. Вносят в раствор на конце шпателя 20-30 мг сухой смеси индикатора эриохрома черного Т с хлоридом натрия.

4. Титруют воду 0,01000 М раствором комплексона III до перехода винно-красной окраски в синюю. В конце титрования раствор комплексона III прибавляют по 1 капле. Добиваются, чтобы красноватый оттенок совсем исчез. Повторяют титрование \min 3 раза, усредняют объем титранта. Общую жесткость воды (в ммоль-экв Ca^{2+} и Mg^{2+} на 1 л) вычисляют по формуле:

$$J_{\text{(средняя)}} = \frac{C_{\text{ЭДТА}} \cdot V_{\text{(средний) ЭДТА}} \cdot 1000}{V_{\text{H}_2\text{O}}}, \quad \text{моль} \cdot \text{экв} / \text{л}$$

где: $C_{\text{ЭДТА}}$ – молярная концентрация раствора комплексона III;

$V_{\text{ЭДТА}}$ – объем рабочего раствора комплексона III, затраченный на титрование, мл;

$V_{\text{H}_2\text{O}}$ – объем воды, отобранный для определения, мл.

ЛАБОРАТОРНАЯ РАБОТА № 7

ОПРЕДЕЛЕНИЕ СОДЕРЖАНИЯ КРИСТАЛЛИЗАЦИОННОЙ ВОДЫ В ХЛОРИДЕ БАРИЯ МЕТОДОМ ГРАВИМЕТРИИ

Цель: определить содержание кристаллизационной воды в хлориде бария методом гравиметрии.

Выполнение определения

Чистый сухой бюкс с крышкой взвешивают на технохимических весах с точностью до 0,05 г, затем с точностью $\pm 0,1$ мг - на аналитических весах. Для этого на шлифованной поверхности вымытого и высушенного бюкса и крышки простым карандашом ставят номер. Затем необходимо внимательно изучить и в последующем строго выполнять правила работы на аналитических весах (например, брать бюкс и его крышку лишь пинцетом). После взвешивания и записи показаний весов; бюкс с крышкой, положенной боком на бюкс, помещают в сушильный шкаф и сушат при температуре 120 °С 15-20 минут.

Горячий бюкс из сушильного шкафа вынимают пинцетом или тигельными щипцами (будьте осторожны, бюкс легко сломать!) и помещают в эксикатор на 10 - 15 минут для охлаждения. Крышку эксикатора придерживают большими пальцами, иначе она может легко соскользнуть и разбиться.

После охлаждения бюкс взвешивают на аналитических весах, так как его масса примерно уже известна. Взвешивание проводится с точностью до $\pm 0,1$ мг, данные записываются в рабочий журнал. Если разница между вторым и первым взвешиванием больше, чем 0,2 - 0,3 мг, то снова повторяют сушку, охлаждение в эксикаторе и взвешивание. И так до тех пор, пока разница между последними взвешиваниями будет не более 0,2 - 0,3 мг. Это означает, что масса бюкса с крышкой доведена до «постоянной массы» (масса «т»-тара)

Кристаллы хлорида бария измельчают в ступке до зёрен размером около 1 мм и с лопаточки (совочка) помещают в бюкс в количестве около 1г. Бюкс закрывают крышкой и взвешивают сначала на технохимических, а затем на аналитических весах с точностью ± 1 мг (масса «б» - брутто), данные записывают в журнал.

При переносе бюкса в весовую комнату его нельзя брать, руками и нагревать теплом рук. После взвешивания бюкс открывают, крышку кладут на него боком, ставят в сушильный шкаф. Сушат при температуре 120 °С в течение 1 часа.

Горячий бюкс осторожно вынимают из шкафа и, не закрывая крышкой, охлаждают в эксикаторе 10 - 15 минут (крышку эксикатора закрывают через 5 - 7 секунд).

После охлаждения бюкс с солью в эксикаторе закрывают крышкой и взвешивают сначала на теххимических, а затем на аналитических весах, данные записывают в журнал. Открыв крышку, снова ставят бюкс с солью в сушильный шкаф на 20 - 30 минут, охлаждают в эксикаторе и взвешивают. Если разница в массе более 0,2 - 0,3 мг, то повторяют сушку, охлаждение и взвешивание до «постоянной массы» (масса «m»).

Расчёт массового содержания воды (%) $X_{\text{экс}}$ ведут, используя 4 значащие цифры, по формуле:

$$X_{\text{экс}} = \frac{p}{a} \cdot 100\% = \frac{(b - m)}{(b - T)} \cdot 100\%$$

где $p = (b - m)$ - масса воды, г.

$a = (b - T)$ - масса кристаллогидрата, г,

Далее рассчитывают абсолютную ошибку между найденным массовым содержанием (%) воды в $\text{BaCl}_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ и теоретически вычисленным значением ($\text{BaCl}_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$):

$$\Delta X = X_{\text{экс}} - X_{\text{теор}}$$

Затем рассчитывают относительную ошибку: $\Delta X \cdot 100/a$.

Отчёт. Кратко описывают: 1) сущность метода; 2) ход работы; 3) все результаты взвешиваний, даже если они совпадают; 4) расчёты процентного содержания воды и ошибок определения; 5) заключение (вывод).

ЛАБОРАТОРНАЯ РАБОТА № 8

ОПРЕДЕЛЕНИЕ СОДЕРЖАНИЯ СУЛЬФАТ-ИОНОВ МЕТОДОМ ГРАВИМЕТРИИ

Цель: освоить и приобрести навыки количественного анализа вещества по методу осаждения кристаллического осадка.

Сущность метода заключается в образовании малорастворимого кристаллического осадка BaSO_4 ($K_s = \text{PP} = 1,1 \cdot 10^{-10}$) по реакции: $\text{Ba}^{+2} + \text{SO}_4^{-2} = \text{BaSO}_4 \downarrow$

Выполнение определения

Заранее прокаливают тигель и доводят его до «постоянной массы». Для этого взвешивают тигель сначала на теххимических, а затем на аналитических весах с точностью $\pm 0,1$ мг и ставят его прокалывать в муфельную печь на 30 минут при температуре 800 °С. После этого тигель щипцами вынимают из печи, помещают в эксикатор на 20-30 мин для охлаждения (крышку эксикатора закрыть через 10-15 секунд), затем взвешивают с точностью $\pm 0,1$ мг. Прокаливание, охлаждение, взвешивание повторяют до «постоянной массы» «т».

У преподавателя получают контрольную задачу в стакане вместимостью 150 мл. Предварительно, стакан моют, ополаскивают дистиллированной водой (сушить стакан не надо), приклеивают этикетку с фамилией студента. В стакан добавляют 50-60 мл воды, 2 мл 2 М раствора HCl и нагревают на плитке до кипения (кипятить нельзя!).

Осаждение: гравиметрическая форма в данном случае совпадает с осаждаемой формой. Для получения более чистого крупнокристаллического осадка сульфата бария

осаждение необходимо вести очень медленно, из разбавленного кислого ($\text{pH} < 2$) горячего раствора.

Промытую чистую бюретку заполняют $\approx 0,2$ М раствором BaCl_2 . Из бюретки в стакан, в горячий раствор капают только одну каплю раствора BaCl_2 , перемешивают раствор стеклянной палочкой не менее 5 с (нельзя касаться палочкой дна и стенок сосуда и вынимать ее). Затем капают вторую каплю раствора BaCl_2 , непрерывно перемешивают раствор; через 5 с-третью каплю и т.д. После 10 капель (около 0,5 мл) интервалы между каплями сокращают до трёх секунд, после 20 капель – до двух, после 30 капель – до одной секунды. Затем их капают с такой скоростью, чтобы можно было сосчитать капли (примерно через 5 с). Необходимое количество осадителя: 15-20 мл. Время осаждения: 10-15 мин.

Стакан с осадком ставят на кипящую водяную баню на 10-15 минут (на плитку ставить нельзя, произойдет выброс осадка). После отстаивания осадка проверяют полноту осаждения: к прозрачному раствору приливают 2-3 капли раствора BaCl_2 (из бюретки). Если появится муть, то при перемешивании, по каплям добавляют ещё 2-5 мл раствора BaCl_2 , снова ставят на водяную баню на 10-15 мин. Если раствор прозрачный, не вынимая стеклянной палочки, закрывают стакан чистой бумагой и оставляют для созревания осадка до следующего занятия. На этом же занятии необходимо довести тигель до постоянной массы. Оставлять тигли в муфельной печи нельзя, их хранят в эксикаторе.

Фильтрование: для фильтрования берут плотный фильтр («синяя лента») диаметром 7-11 см., сворачивают его, вставляют в чистую воронку (край воронки должен быть выше края фильтра на 1 см), смачивают дистиллированной водой из промывалки и плотно прижимают к стенкам воронки, особенно в местах, где находятся складки фильтра. Воронку с фильтром помещают в кольцо штатива и подставляют под нечистый стакан, касаясь внутренней стенки стакана концом трубки воронки. Сначала декантируют прозрачную жидкость, что ускоряет фильтрование в десятки раз.

Для этого осторожно снимают бумагу со стакана с осадком и вынимают палочку так, чтобы не взмутить осадок. Порцию прозрачной жидкости над осадком по палочке, медленно, чтобы не взмутить осадок, сливают из стакана на фильтр (декантация). Уровень жидкости в воронке должен быть на 0,5 см ниже края фильтра. Стакан с остатком раствора медленно приводят в более вертикальное положение, ставят на стол в наклонном положении (чтобы не взмутить осадок). Когда порция жидкости пройдет полностью через фильтр, снова по палочке, осторожно приливают на фильтр новую порцию прозрачной жидкости.

Промывание осадка: когда прозрачная жидкость почти вся будет слита, к осадку в стакан прибавляют 5-7 мл дистиллированной воды. Осторожно взболтав осадок (не размазывать его по стенкам стакана), дают ему отстояться и сливают отстоявшуюся жидкость по палочке на фильтр. Такое промывание декантацией проводят 3-4 раза, давая возможность каждой порции жидкости полностью стекать. В последний раз взмученный осадок из стакана осторожно по палочке, по возможности сразу весь, переносят на фильтр. Остатки осадка в стакане полностью (в 2-4 приема) смывают тонкой струёй воды из промывалки на фильтр. Здесь и затем при промывании осадка необходимо следить, чтобы содержимое воронки во всех случаях было на 0,5 см ниже края фильтра. Промывание осадка на фильтре проводят дистиллированной водой из промывалки, порциями по 20 мл. Для этого сначала тонкую струю воды осторожно направляют на свободную поверхность воронки, затем по кругу на верхнюю часть фильтра. Каждая порция жидкости должна полностью стекать. Промывка ведется 4-6 раз до отрицательной реакции на хлорид-ион: к порции фильтрата (около 0,5 мл), собранной в пробирку, добавляют 1 каплю 2 моль/л AgNO_3 . Муты не должно быть, возможна лёгкая опалесценция.

Объём фильтрата необходимо записать в журнале для последующего учёта потерь осадка за счёт его растворения. Обычно он составляет около $200 \text{ мл} = 0,2 \text{ л}$.

Высушивание и прокаливание: воронку с фильтром помещают на несколько минут в сушильный шкаф, подсушивают фильтр с осадком и, согнув края фильтра к центру,

помещают слегка влажный фильтр с осадком в доведённый до «постоянной массы» фарфоровый тигель «т».

Тигель с ещё влажным фильтром переносят в муфельную печь и ставят у её входа, приоткрыв дверцу. После того, как фильтр обуглится и истлеет (появление пламени не допускать!), тигель переставляют в самую горячую часть печи (осторожно! не уроните другие тигли). Прокаливание ведут 20-30 минут при температуре 800 °С. Затем тигель осторожно вынимают и ставят в эксикатор, который закрывают крышкой через 5-10 секунд. После охлаждения в течение 20-30 минут в эксикаторе повторно взвешивают на аналитических весах. И так до получения «постоянной массы», то есть когда разница в массе будет не более 0,2-0,3 мг. Таким образом, получают массу «р».

Запись данных. Данные записывают с точностью $\pm 0,1$ мг по форме: масса тигля (пустого):

1-ое взвешивание $t_1=14,8674$ г.

2-ое взвешивание $t_2=14,8670$ г.

3-е взвешивание $t_3=14,8672$ г и т.д.

Масса тигля с сульфатом бария:

1-ое взвешивание $p_1=15,3774$ г.

2-ое взвешивание $p_2=15,3726$ г.

3-е взвешивание $p_3=15,3724$ г и т.д.

Масса $BaSO_4$: $M = (p_3 - t_3) = 15,3724 - 14,8672 = 0,5052$ г.

Потери при промывании осадка:

$\Pi = v * M (PP)^{1/2} = 0,2 * 233,4 * (1,1 * 10^{-10})^{1/2} = 0,0005$ г,

где v - объём промывных вод; M - молярная масса $BaSO_4$; $(PP)^{1/2}$ – растворимость сульфата бария моль/л.

Расчеты содержания SO_4^{2-} ведут, используя 4 значащие цифры по форме:

$X = (M + \Pi) (M_{SO_4^{2-}} / M_{BaSO_4}) = (M + \Pi) \Phi_{so_4^{2-}} / BaSO_4 = (M + \Pi) (96,06 / 233,4) = 0,5057 * 0,4116 = 0,2081$ г сульфат- иона, где $\Phi_{so_4^{2-}} / BaSO_4$ фактор пересчета SO_4^{2-} по $BaSO_4$.

Окончательный результат округляют до десятых мг, в данном примере – до 0,2081 г. Получив у преподавателя данные по содержанию SO_4^{2-} , проводят статистическую обработку результатов анализа.

Отчет: 1) кратко описывают сущность метода и методику определения; 2) записывают все результаты взвешивания, даже если они совпадают; 3) записывают все расчеты и результаты статистической обработки; 4) делают заключение о результатах анализа.

ЛАБОРАТОРНАЯ РАБОТА № 9

ФОТОМЕТРИЧЕСКОЕ ОПРЕДЕЛЕНИЕ СОДЕРЖАНИЯ ХРОМА (VI)

Цель: изучение фотометрического метода анализа и его применение для анализа однокомпонентных систем, на примере определения содержания хрома (VI) в исследуемом растворе.

Выполнение определения

Определение проводят методом градуировочного графика. Для его построения готовят стандартные растворы бихромата калия. В пять мерных колб градуированной пипеткой отбирают соответственно 1,00; 2,50; 5,00; 7,50 и 10,00 мл стандартного раствора бихромата калия. Добавляют цилиндром по 50 мл серной кислоты в каждую колбу, доводят объём жидкости в колбах дистиллированной водой до метки и тщательно перемешивают.

Измеряют оптическую плотность растворов на КФК-2 при $\lambda=440$ нм в кювете с $l=10$ мм. Полученные данные записывают в таблицу и строят градуировочный график.

Таблица

Стандартный раствор	№ эталона	Объем эталона, мл	Содержание хрома, мг в 50 мл	Оптическая плотность, $\lambda=440$ нм
$K_2Cr_2O_7$	1	1,00	1,00	
	2	2,50	2,50	
	3	5,00	5,00	
	4	7,50	7,50	
	5	10,00	10,00	

При определении неизвестного содержания хрома, исследуемый раствор доводят до метки дистиллированной водой в мерной колбе вместимостью 50,00 мл. Аликвоту этого раствора 5,00 мл переносят в мерную колбу вместимостью 50,00 мл, цилиндром добавляют 5 мл серной кислоты (1:1) и доводят дистиллированной водой до метки. Тщательно перемешивают. Измеряют оптическую плотность раствора при $\lambda=440$ нм. По градуировочному графику находят концентрацию хрома в исследуемом растворе и, учитывая разведения, рассчитывают его содержание в мг в анализируемом растворе. Измерения повторяют три раза. Проводят статистическую обработку результатов.

ЛАБОРАТОРНАЯ РАБОТА № 10

ФОТОМЕТРИЧЕСКОЕ ОПРЕДЕЛЕНИЕ СОДЕРЖАНИЯ ЖЕЛЕЗА (III)

Цель: изучение фотометрического метода анализа на примере определения содержания железа (III) в растворе.

Обоснование методики: при взаимодействии железа (III) с сульфосалициловой кислотой образуются комплексы, окраска которых зависит от кислотности раствора. В кислой среде ($pH < 2,5$) образуется комплексное соединение фиолетового цвета с соотношением железо: сульфосалициловая кислота равным 1:1 с $\lambda_{\text{макс}} = 490$ нм. В щелочной среде ($pH = 9-11,5$) образуется железный комплекс состава 1:2 с $\lambda_{\text{макс}} = 416$ нм. При $pH > 12$ комплекс разрушается с выделением гидроксида железа. Определению не мешают фосфаты, бораты, ацетаты и др. При проведении анализа применяют метод градуировочного графика. Измеряют оптическую плотность стандартных растворов и строят зависимость в координатах: оптическая плотность – концентрация железа. Затем измеряют оптическую плотность неизвестного раствора и по градуировочному графику определяют концентрацию железа.

Выполнение работы

Для построения градуировочного графика готовят пять стандартных растворов. Для их приготовления в пять мерных колб вместимостью 50,00 мл вводят мерными цилиндром по 10 мл дистиллированной воды, стандартный раствор соли железа(III) в количестве 1,00; 3,00; 5,00; 7,00; 10,00 мл, по 2 мл серной кислоты и по 10 мл сульфосалициловой кислоты. Объем раствора доводят дистиллированной водой до метки и тщательно перемешивают. Измеряют оптическую плотность (A) растворов при $\lambda=490$ нм относительно воды, строят градуировочный график зависимости $A=f(C)$.

При определении неизвестного содержания железа, исследуемый раствор доводят до метки дистиллированной водой в мерной колбе. В мерную колбу вместимостью 50,00 мл вводят аликвоту этого раствора 5,00 мл, добавляют цилиндром 2 мл серной кислоты и 10 мл сульфосалициловой кислоты, доводят объем жидкости в колбе дистиллированной водой до метки и тщательно перемешивают. Изменяют оптическую плотность раствора при $\lambda = 490$ нм. По градуировочному графику находят концентрацию железа в исследуемом растворе и, учитывая разведения, рассчитывают его содержание в мг в анализируемом растворе. Изменения повторяют три раза. Проводят статистическую обработку результатов.

ЛАБОРАТОРНАЯ РАБОТА № 11

ОПРЕДЕЛЕНИЕ СУЛЬФАТ-ИОНА ТУРБИДИМЕТРИЧЕСКИМ МЕТОДОМ

Цель: изучение турбидиметрического метода анализа и его применение для определения веществ.

Обоснование методики: для определения сульфат-иона применяют метод градуировочного графика. Используют реакцию образования сульфата бария. В качестве стандартного раствора обычно применяют разбавленный раствор серной кислоты, концентрация которого точно известна. Сульфат бария осаждают в сернокислой среде на холоду в присутствии желатина как стабилизатора.

Выполнение работы

В колбу вместимостью 200 мл помещают 5,0 мл 0,050 М раствора серной кислоты, разбавляют до метки дистиллированной водой и перемешивают. Такой раствор содержит 0,060 мг SO_4^{2-} в 1 мл. Этот раствор служит исходным для приготовления стандартных растворов при построении градуировочного графика.

В мерную колбу вместимостью 50 мл помещают 1,0 мл BaCl_2 , разбавляют водой и прибавляют 1,5 мл желатина. Перемешивая, вводят определенное количество титрованного раствора серной кислоты, быстро разбавляют дистиллированной водой до метки и содержимое колбы тщательно перемешивают. Через 3-5 мин раствор переносят в кювету с толщиной поглощающего слоя 3 см и проводят измерения пропускания (Т, %) не менее 3-х раз при длине волны $\lambda=540$ нм. Из полученных берут среднее значение.

Аналогично готовят серию стандартных растворов (6-8), содержащих 0,060-0,60 мг SO_4^{2-} в 50 мл и измеряют рассеяние света. По полученным данным строят градуировочный график в координатах: пропускание-концентрация сульфат-иона, мг в 50 мл раствора. При работе с анализируемым раствором порядок сливания реактивов сохраняют таким же, таким он был при приготовлении стандартных растворов. Полученный раствор фотометрируют и по градуировочному графику определяют концентрацию SO_4^{2-} (мг) в исследуемом растворе. Измерения повторяют три раза, проводят статистическую обработку и обсуждение результатов.

ГРАДУИРОВКА СТЕКЛЯННОГО ИОНОСЕЛЕКТИВНОГО ЭЛЕКТРОДА И
ИЗМЕРЕНИЕ pH ПРЯМЫМ ПОТЕНЦИОМЕТРИЧЕСКИМ МЕТОДОМ

Цель: изучить и освоить теоретические основы прямой и потенциометрии, прямого определения pH растворов стеклянным электродом; освоить технику прямой потенциометрии с особенностями градуировки стеклянного электрода с помощью pH-метра.

Сущность прямой потенциометрии, теоретические основы потенциометрического измерения концентрации ионов водорода и pH растворов стеклянным ионоселективным электродом на ионы водорода. Смысл градуировки стеклянного ионоселективного электрода на ионы водорода с помощью pH-метра заключается в приведении прибора в состояние, при котором можно использовать всю линейную зависимость измерения потенциала стеклянного электрода от pH.

Для измерения pH с погрешностью $\pm 0,05$ требуется проградуировать стеклянный электрод с помощью ручек управления pH-метра. Градуировка проводится методом подбора по двум стандартным буферным растворам $pH_{ст} = 1,68$ и $pH_{ст} = 9,18$ ручками «калибровка» и «крутизна». Проградуировать стеклянный электрод удастся благодаря тому, что ручка «калибровка» изменяет значение pH как в кислой так и щелочной областях pH на одинаковое значение ($\Delta pH_{кал} = \Delta pH_{кал} = 1,00$, $pH = 1,68 + 1,00 = 2,68$ и $pH = 9,18 + 1,00 = 10,18$ - вероятность градуировки одной ручкой «калибровка» мала). Ручка «крутизна», поэтому градуировка осуществляется попеременно двумя ручками. Начинают градуировку с кислого раствора ($pH = 1,68$) и корректируют значения pH ручкой «калибровка», затем меняют кислый раствор на щелочной ($pH = 9,18$) и корректируют значения pH ручкой «крутизна».

Выполнение определения

1. Подключают прибор к сети 220 В с помощью сетевого шнура и прогревают 15-20 минут.
2. Ручкой «температура раствора» устанавливают по верхней шкале прибора температуру раствора, pH которого измеряют.
3. Индикаторный электрод перед каждым погружением в измеряемый раствор тщательно промывают дистиллированной водой и осторожно удаляют воду с его поверхности фильтровальной бумагой. Эту операцию проводят только при отключенной электродной ячейке (черная кнопка pH - метра нажата)
4. Проверку и настройку pH-метра проводят по двум стандартным растворам с $pH = 1,68$ и $pH = 9,18$.
5. В стаканчик наливают стандартный буферный раствор и опускают в него электроды.
6. Нажимают клавишу диапазона измерение – «1-14» или «1-19» в зависимости от типа прибора (грубая шкала), а затем клавишу «1-4» (точная шкала) и устанавливают $pH = 1,68$ с помощью ручки управления «калибровка», повторяют операцию «3».
7. Проверяют прибор по раствору с $pH = 9,18$. Нажмите клавишу «1-14» устанавливают $pH = 9,2$ ручкой крутизны (или двумя ручками «крутизна» и «калибровка») нажимают клавишу «9-14» и устанавливают $pH = 9,18$ с помощью ручки управления «крутизна».
8. Проверяют прибор по раствору с $pH = 1,68$, и если получают значение $1,68 \pm 0,05$, то стеклянный электрод проградуирован. Если pH отличается больше, чем на 0,05, цикл градуировки повторяют до нужного интервала $pH = 1,68 \pm 0,05$ и $9,18 \pm 0,05$.
9. По окончании работы прибор отключают от сети, электроды осторожно промывают дистиллированной водой и оставляют погруженными в воду.

Запись результатов:

- 1) $\text{pH} = 1,68 \xrightarrow{\text{изм.}} 1,90 \xrightarrow{\text{калибр.}} 1,68$
- 2) $\text{pH} = 9,18 \xrightarrow{\text{изм.}} 9,29 \xrightarrow{\text{крут.}} 9,15$ (pH в пределах $\pm 0,05$ pH)
- п) $\text{pH} = 1,68 \xrightarrow{\text{изм.}} 1,68 \pm 0,05$

ЛАБОРАТОРНАЯ РАБОТА № 13

ПРЯМОЕ ПОТЕНЦИОМЕТРИЧЕСКОЕ ОПРЕДЕЛЕНИЕ КОНЦЕНТРАЦИИ ИОНОВ ВОДОРОДА И pH РАСТВОРА

Цель: познакомиться с работой pH-метра. Освоить методику определения концентрации ионов водорода и pH раствора потенциометрическим способом.

Выполнение работы

1. По 10,00 мл исходных расходов гидроксида натрия, хлороводородной и уксусной кислот вносят в три мерные колбы вместимостью 100,00 мл, дистиллированной водой доводят раствор в колбах до метки и тщательно перемешивают.

2. По 10,00 мл полученных растворов вносят в три мерные колбы вместимостью 100,00 мл, доводят до метки дистиллированной водой и тщательно перемешивают растворы. Операцию повторяют еще раз. В результате получают три серии растворов по три раствора в каждой.

3. Приготовленные растворы, начиная с растворов с наименьшей концентрации, поочередно наливают в стакан, в который опускают электроды. Записывают показания прибора в стакан, в который опускают электроды. Записывают показание прибора в единицах pH, по значению pH, в возможных случаях, вычисляют активную концентрацию ионов водорода.

4. Строят график зависимости pH от концентрации кислоты и основание степени диссоциации электролита и его природы на величину pH.

5. Готовят буферную смесь из одного объема 0,1 М раствора CH_3COOH и 0,5 объема 0,1 М раствора NaOH. Измеряют pH приготовленного буферного раствора и проверяют его буферное действие, прибавляя по 2 мл 0,1 М раствора HCl и NaOH и измеряя pH. Полученные результаты заносят в таблицы:

Таблица 1

Соединение	Концентрация моль/л	pH,эксп.	$[\text{H}^+]$	pH,расч.
HCl	0,10			
	0,01			
	0,001			
CH ₃ COOH	0,1			
	0,01			
	0,001			
NaOH	0,1			
	0,01			
	0,001			

Таблица 2

Буферная смесь	Концентрация моль/л	pH	pH(1)	pH(2)
20мл CH ₃ COOH+ 10 мл NaOH	0,1			
20 мл CH ₃ COOH+ 10 мл NaOH	0,01			
20мл CH ₃ COOH+ 10мл NaOH	0,001			

pH(1) – pH буферного раствора после прибавления 2мл 0,1М раствора HCl

pH(2) – pH буферного раствора после прибавления 2 мл 0,1 М NaOH

Сравнивают измеренные значения pH с расчетными.

Рассчитать буферную емкость растворов по приведенным формулам:

$\pi = -n/pH$ – расчет буферной емкости при добавлении кислоты, $n = C(HCl) \cdot V (HCl)$.

$\pi = n/pH$ – расчет буферной емкости при добавлении щелочи, $n = C(NaOH) \cdot V (NaOH)$.

ЛАБОРАТОРНАЯ РАБОТА № 14

КУЛОНОМЕТРИЧЕСКОЕ ОПРЕДЕЛЕНИЕ ХЛОРИД ИОНОВ В РАСТВОРЕ

Цель: ознакомиться с кулонометрическим титрованием с потенциометрической индикацией конечной точки титрования.

Выполнение определения

1. Включают источник постоянного тока и прогревают прибор в течение 20 мин.
2. Включают потенциометр. Отсчет показаний проводят в единицах pH или милливольтмах по шкале прибора в широком диапазоне измерений. Для этого соответствующие переключатели на передней панели прибора устанавливают на требуемый род работ и предел измерений.
3. Наливают в ячейку необходимые растворы и опускают якорь мешалки. Закрывают ячейку крышкой с закрепленными в ней электродами (генераторным и индикаторным) и устанавливают ячейку в центр столика магнитной мешалки.
4. Вставляют в ячейку через отверстия в крышке электролитический ключ, второй конец которого опускают в стаканчик с распором индифферентного электролита, где находится вспомогательный электрод. Вторым электролитическим ключом соединяют ячейку с насыщенным хлоридсеребряным электродом сравнения, опущенным в насыщенный раствор KCl.
5. Включают магнитную мешалку и записывают установившийся потенциал индикаторного электрода в отсутствие тока электролиза.
6. Замыкают цепь электролиза и одновременно включают секундомер. По миллиамперметру фиксируют величину тока электролиза. В ходе титрования необходимо следить, чтобы ток был постоянным.
7. Через каждые 30 с записывают показания потенциометра. Вблизи точки эквивалентности наблюдается скачок потенциала, после чего записывают еще три-четыре показания, размыкают цепь электролиза и выключают мешалку.

8. Вынимают электролитические ключи и ополаскивают их дистиллированной водой. Снимают ячейку со столика мешалки, вынимают крышку с электродами и ополаскивают их дистиллированной водой. Повторяют кулонометрическое титрование 3—5 раз.

9. После окончания работы на кулонометрической установке выключают прибор.

10. Записывают в рабочий журнал методику кулонометрического титрования, уравнения реакций, расчетные формулы. Полученные результаты титрования оформляют в виде таблицы:

Таблица

Время генерации t , с	Потенциал индикаторного электрода E , мВ	Разность потенциалов двух последующих измерений ΔE , мВ

11. Строят кривую кулонометрического титрования в координатах «потенциал индикаторного электрода (мВ) — время электролиза (с)», а также дифференциальную кривую $\Delta E/t$ от t , по которой находят конечную точку титрования.

