



Федеральное государственное бюджетное образовательное  
учреждение высшего образования  
«Башкирский государственный аграрный университет»

**Кафедра ТММП и химии**

## **ЕН.01 ХИМИЯ**

### **МЕТОДИЧЕСКИЕ УКАЗАНИЯ**

к лабораторным работам

Часть 2. Аналитическая химия

#### **Специальность**

43.02.15 Поварское и кондитерское дело

#### **Квалификация**

Специалист по поварскому и кондитерскому делу

Уфа 2020

Рекомендовано к изданию методической комиссией факультета пищевых технологий  
(протокол №\_\_ от «\_\_» \_\_\_\_\_ 2020г.)

Составитель: к.х.н., доцент Чернышенко Ю.Н.

Ответственный выпуск  
Заведующий кафедрой ТММП и химии д.б.н., проф. Миронова И.В.

## Содержание

Введение	5
Внутренний распорядок и безопасные методы в лаборатории	6
<b>1. Качественный анализ</b>	7
1.1. Термины и понятия в качественном анализе	7
1.2. Условия проведения реакций	9
1.3. Аналитические классификации ионов	11
1.4. Дробный и систематический анализ	12
Лабораторная работа №1. Качественные реакции катионов первой аналитической группы ( $\text{Na}^+$ , $\text{K}^+$ , $\text{NH}_4^+$ )	13
Лабораторная работа №2. Качественные реакции катионов второй аналитической группы ( $\text{Ag}^+$ , $\text{Pb}^{2+}$ , $[\text{Hg}_2]^{2+}$ )	16
Лабораторная работа №3. Качественные реакции катионов третьей аналитической группы. ( $\text{Ca}^{2+}$ , $\text{Ba}^{2+}$ , $\text{Sr}^{2+}$ )	20
Лабораторная работа №4. Систематический метод анализа смеси катионов первой-третьей аналитических групп	24
Лабораторная работа №5. Качественные реакции катионов четвертой аналитической группы ( $\text{Al}^{3+}$ , $\text{Cr}^{3+}$ , $\text{Zn}^{2+}$ , $\text{Sn}^{2+}$ , $\text{Sn}^{4+}$ )	27
Лабораторная работа №6. Качественные реакции катионов пятой аналитической группы ( $\text{Mg}^{2+}$ , $\text{Mn}^{2+}$ , $\text{Fe}^{2+}$ , $\text{Fe}^{3+}$ , $\text{Sb}^{3+}$ , $\text{Bi}^{3+}$ )	32
Лабораторная работа №7. Качественные реакции катионов шестой аналитической группы ( $\text{Cu}^{2+}$ , $\text{Cd}^{2+}$ , $\text{Ni}^{2+}$ , $\text{Co}^{2+}$ , $\text{Hg}^{2+}$ )	37
Лабораторная работа №8. Систематический метод анализа смеси катионов четвертой-шестой аналитических групп	42
Лабораторная работа №9. Систематический метод анализа смеси катионов первой-шестой аналитических групп	45
1.5. Классификация анионов	48
Лабораторная работа №10. Качественные реакции анионов	49
Лабораторная работа №11. Дробный метод анализа смеси анионов первой-третьей аналитических групп	57
Лабораторная работа №12. Химический анализ индивидуального вещества (сухой соли)	58
Контрольные задания по теме «Качественный анализ»	61
<b>2. Количественный анализ</b>	62
2.1. Титриметрический метод анализа	62
2.2. Термины и понятия в титриметрическом методе ана-	63

лиза	
2.3. Методы кислотно-основного титрования (нейтрализации)	64
Лабораторная работа №13. Установка титра рабочего раствора гидроксида натрия	66
2.4. Методы окислительно-восстановительного титрования (редоксометрия)	76
2.4.1 Перманганатометрия	77
Лабораторная работа №14. Определение $C_n$ и титра раствора перманганата калия по раствору щавелевой кислоты	78
2.5. Метод комплексонометрии	87
Лабораторная работа №15. Установление титра рабочего раствора комплексона (III) (ЭДТА, трилона Б)	88
Лабораторная работа №16. Определение общей жесткости воды	89
<b>3. Физико-химические методы анализа</b>	93
3.1. Спектроскопические методы анализа	93
3.1.2. Фотоэлектроколориметрия	93
Лабораторная работа №16. Определение содержания ионов $Cu^{2+}$ в водном растворе	96
3.2. Оптические методы.	105
3.2.1. Рефрактометрия	
Лабораторная работа №17. Определение хлорида натрия в водном растворе	106
3.3. Электрохимические методы анализа	110
3.3.1. Потенциометрия	111
Лабораторная работа №18. Определение $HCl$ в водном растворе	113
Библиографический список	131
Приложение	132

## ВВЕДЕНИЕ

В учебном пособии изложен материал по качественному, количественному (титриметрическому) анализу и физико-химическим методам анализа, а именно наиболее часто применяемым, таким как спектроскопические (фотоэлектроколориметрия, турбидиметрия, рефрактометрия), электрохимические (потенциометрия, кондуктометрия) и хроматографические (газо-жидкостная хроматография, хроматография на бумаге) методам анализа.

Содержание пособия во всех разделах едина и включает краткое изложение теоретических основ, методики выполнения лабораторных работ, контрольные вопросы для самостоятельной работы.

В целом, пособие позволяет студенту сформировать четкое восприятие материала по аналитической химии и физико-химическим методам анализа.

Каждая лабораторная работа выполняется студентами индивидуально и предусматривает следующие этапы подготовки, проведения и отчета:

- 1) ознакомление с целью лабораторной работы; кратким теоретическим материалом по соответствующему разделу практикума и оформление отчета;
- 2) основательное изучение теоретического материала по лекциям и учебным пособиям, приведенным в ссылках на литературу;
- 3) изучение методики эксперимента по практикуму, методики обработки экспериментальных данных и расчетов;
- 4) получение допуска у преподавателя на проведение лабораторной работы;
- 5) окончательное оформление отчета и защита результатов по лабораторной работе.

Работа считается выполненной студентом только тогда, когда отчет со всеми результатами и сделанными на основании их выводами принят преподавателем.

## **Внутренний распорядок и безопасные методы в лаборатории**

1. В учебной лаборатории студенту предоставляется определенное место для занятий и все необходимое для работы: оборудование и реактивы. Расположенные в соответствии с правилами техники безопасности. В лаборатории студент должен являться в халате.

2. Приносить в лабораторию продукты питания и посторонние вещи личного пользования воспрещается.

3. После вводного объяснения преподавателя по лабораторной работе староста группы обязан назначить дежурных студентов.

4. Все лабораторные работы должны производиться в строгой последовательности, указанной преподавателем, при соблюдении правил техники безопасности и обращения с реактивами и предметами лабораторного оборудования. Студенты должны выполнять указания преподавателя и дежурного лаборанта по ходу занятия. Беспорядок и неаккуратность при выполнении аналитических операций часто приводят к необходимости повторения выполненной работы.

5. При работе в лаборатории студент должен соблюдать полную тишину, чистоту и порядок.

6. В лаборатории категорически воспрещается: принимать пищу, пробовать на вкус исследуемые вещества.

7. Строго воспрещается выносить из лаборатории различные вещества и предметы лабораторного оборудования.

8. После выполнения лабораторных работ студент обязан отчитаться перед преподавателем о результатах исследований и привести в полный порядок свое рабочее место:

а) тщательно вымыть и прополоскать дистиллированной водой посуду своего комплекта;

б) протереть склянки реактивного набора и привести в порядок свое рабочее место;

в) привести в порядок и выключить используемую аппаратуру;

г) проверить выключение нагревательных приборов, воды, газа.

9. Сдать свое рабочее место дежурному лаборанту и доложить преподавателю об окончании работы.

10. Дежурные студенты обязаны строго следить за наличием всех необходимых принадлежностей для проведения лабораторных работ, при их недостатке обращаться за пополнением к дежурному

лаборанту. После окончания работы дежурные студенты должны прибрать и вычистить все принадлежности и рабочие места общего пользования, провести влажную уборку учебной комнаты и сдать ее дежурному лаборанту.

### **Первая помощь при несчастных случаях**

Несчастные случаи (ожоги, поражения, отравления) в лабораториях могут быть в результате не соблюдения техники безопасности или в результате не аккуратной работы.

Оказание первой помощи пострадавшему состоит в следующем:

1. При попадании кислот на кожу это место вначале необходимо аккуратно промыть водой, а затем раствором бикарбоната натрия. При попадании на кожу концентрированной серной кислоты перед промыванием водой поврежденного участка тела необходимо осторожно вытереть этот участок сухим ватным тампоном или сухой тряпочкой.

2. При попадании концентрированных растворов едких щелочей на кожу поврежденное место необходимо промыть последовательно водой и разведенной уксусной или лимонной кислотой.

3. При попадании на кожу фенола, брома, или других раздражающих веществ необходимо поврежденное место промыть органическим растворителем (спирт, бензин, эфир и т. д.)

4. При отравлении хлором, бромом, оксидами азота пострадавшему необходимо дать вдыхать пары разведенного раствора аммиака, а также дать выпить молока.

5. При термических ожогах тела следует немедленно промыть обожженное место 10% раствором перманганата калия и на поврежденное место положить компресс из спиртового раствора танина.

6. При порезах рану следует обработать спиртовым раствором йода и перевязать.

7. После оказания первой помощи потерпевшему его необходимо немедленно отправить в больницу.

### **Меры противопожарной безопасности при работе в лаборатории**

1. При работе особенно осторожно следует обращаться с огнеопасными веществами (эфир, бензин, спирт, сероуглерод, ацетон и др.):

а) при работе с огнеопасными веществами запрещается зажигать спички, газовые горелки, спиртовки; запрещается включать

нагревательные приборы;

б) все работы с огнеопасными веществами в лаборатории проводятся под тягой при выключенных нагревательных приборах;

в) все отработанные жидкости, содержащие огнеопасные вещества должны сливаться специально для этих целей в предназначенные сосуды.

2. Опасными являются также работы со свободным натрием, калием, фосфором. Работы с этими веществами должны вестись в точном соответствии с инструкцией, данной преподавателем.

3. Все работы, связанные с выделением водорода, хлора, брома или другого газа, пара или пыли, производится в вытяжном шкафу.

4. В случае воспламенения горючих жидкостей или других веществ немедленно погасите газовую горелку, выключите нагревательные приборы и тягу и, не трогая сосудов с огнеопасными веществами, примите меры к тушению пламени;

а) горящие, не смешивающиеся с водой жидкости прикройте асбестовым покрывалом и затем, если нужно, засыпьте песком. Спирт, ацетон, диметилформамид и другие смешивающиеся с водой вещества гасите водой;

б) фосфор гасите песком или водой;

в) натрий, калий – сухим песком, но не водой и не огнетушителем;

г) во всех случаях (за исключением воспламенения калия и натрия) воспользуйтесь огнетушителем;

д) если на вас загорится одежда – не бегите, а гасите пламя обертыванием пальто, войлоком, одеялом, если можно, гасите водой. Огнетушитель для этой цели применять нельзя.



# ГЛАВА 1

## КАЧЕСТВЕННЫЙ АНАЛИЗ

Задачей качественного анализа является установление состава вещества, то есть выяснение из каких атомов, молекул, ионов и т.д. состоит вещество. Качественный анализ можно проводить химическими, физико-химическими и физическими методами.

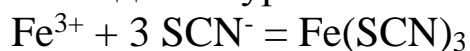
*Химические методы* основаны на использовании аналитических реакций, проводимых с анализируемым веществом с помощью реактивов. Аналитическая реакция должна сопровождаться такими изменениями в системе, которые можно зафиксировать визуально или с помощью того или иного прибора. Если изменение, на основании которого можно сделать вывод о наличии в анализируемом веществе определенных компонентов, отмечается визуально, то соответствующий метод относится к классическому химическому методу. Если изменение в системе при выполнении аналитической реакции регистрируется с помощью физического прибора, то применяемый метод является *физико-химическим*.

Качественный анализ может быть осуществлен и без помощи аналитической реакции, а путем проведения определенных физических операций. Соответствующие методы относятся к *физическим*. Так как при проведении анализа физико-химическими и физическими методами применяют специальные приборы, эти методы часто называют *инструментальными*.

### 1.1. Термины и понятия в качественном анализе

В химическом анализе используются не любые реакции, а только те, которые сопровождаются четко выраженным аналитическим признаком (сигналом): изменением цвета раствора или образованием окрашенного соединения, образованием или растворением осадка, выделением газа. При этом аналитические реакции разделяют на специфические, селективные, групповые, общеквалитативные и характерные (частные).

**Специфической** называют реакцию, с помощью которой удастся обнаружить данный ион в присутствии всех других ионов. Например, крахмал является специфическим реагентом на свободный йод  $I_2$ , аналитический эффект – появление окраски темно-синего цвета. На катион  $Fe^{3+}$  специфическим реагентом является тиоционат-анион. Взаимодействие между ними идет по уравнению:



Аналитический эффект этого взаимодействия - продукт реакции кроваво-красного цвета.

Ион  $\text{NH}_4^+$  обнаруживают в смеси специфической реакцией, которая происходит при добавлении щелочи в исследуемый раствор и его нагревании. Получившийся при этом газообразный аммиак имеет характерный запах. Другие ионы со щелочью такой реакции не дают.

**Селективной (избирательной)** называют реакцию, в которой селективный реагент при определенных условиях позволяет обнаружить лишь небольшое число ионов. Например, диметилглиоксим в аммиачных растворах образует с ионами  $\text{Fe}^{2+}$  и  $\text{Ni}^{2+}$  комплексное соединение красно-алого цвета.

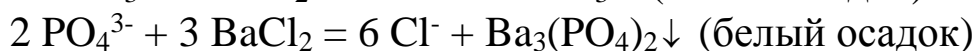
**Групповой** называют реакцию, в которой групповой реактив (реагент) образует с целой группой ионов сходные продукты с характерными свойствами.

Групповыми реагентами могут быть кислоты –  $\text{HCl}$ ,  $\text{H}_2\text{SO}_4$ ,  $\text{H}_2\text{S}$ , основания –  $\text{NaOH}$ ,  $\text{KOH}$ ,  $\text{NH}_4\text{OH}$ , соли -  $\text{BaCl}_2$ ,  $\text{AgNO}_3$ ,  $(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$ ,  $\text{Na}_3\text{PO}_4$ .

Например, групповым реагентом на II аналитическую группу катионов является раствор  $\text{HCl}$ :



Групповым реагентом на I аналитическую группу анионов может быть раствор соли  $\text{BaCl}_2$ :



**Общеаналитической** называется реакция, в которой один реактив (общееаналитический) вступает в тождественные реакции с большинством ионов. Например, раствор  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  осаждает в виде карбонатов почти все известные катионы, кроме катионов щелочных металлов и аммония.

**Характерной** считают аналитическую реакцию, свойственную данному иону. Например, ионы  $\text{Fe}^{3+}$  образуют с роданид-ионами комплексное соединение, придающее раствору характерное кроваво-красное окрашивание. Эту характерную реакцию используют при анализе.

**Открытие**, обнаружение, распознавание, идентификация, опре-

деление - эти слова имеют одно значение в качественном анализе.

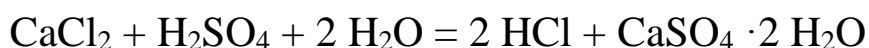
**Разделение** – это отделение одного иона от другого или других ионов разными способами, приемами, методами.

Важнейшая количественная характеристика аналитических реакций – их чувствительность. Ее характеризуют следующие величины: предельное разбавление ( $W_{\text{пред}}$ ), предел обнаружения или открываемый минимум ( $\gamma$ ) и предельная концентрация ( $C_{\text{пред}}$ ).

**Предельное разбавление ( $W_{\text{пред}}$ )** – это предельное количество мл растворителя (чаще воды), содержащее 1 г анализируемого вещества (иона), при котором еще можно обнаружить данное вещество (ион) в этом растворе. Например,  $\text{Ag}^+$  можно обнаружить с помощью  $\text{K}_2\text{CrO}_4$ , если 1 г  $\text{Ag}^+$  будет находиться не более, чем в 25000 мл растворителя. Следовательно, для данной реакции  $W_{\text{пред}}=1:25000$ . При большем разбавлении  $\text{Ag}^+$  обнаружить хроматом калия не удастся.

**Предел обнаружения (или открываемый минимум  $\gamma$ )** – наименьшее количество вещества (в микрограммах), достоверно открываемое данной аналитической реакцией в 1 капле предельно разбавленного раствора. Например, диметилглиоксимом можно обнаружить ионы  $\text{Ni}^{2+}$  в 1 капле раствора, если их масса не менее 0,16 мкг ( $0,16 \cdot 10^{-6}$  г). Предел обнаружения в цветных реакциях составляет до  $10^{-11}$  г.

Например, открываемый минимум  $\text{Ca}^{2+}$  составляет 0,1 мг реакцией



гипс, игольчатые кристаллы.

**Предельная концентрация ( $C_{\text{пред}}$ )** – это наименьшая концентрация, при которой определяемое вещество (или ион) еще можно обнаружить в растворе данной аналитической реакцией. Например, избытком аммиака можно обнаружить в растворе ионы  $\text{Cu}^{2+}$  при их концентрации не менее 0,007 мг/мл, а раствором  $\text{K}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6]$  можно обнаружить ионы меди при  $C_{\text{пред}}=0,0001$  мг/мл. Значит реакция с  $\text{K}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6]$  более чувствительная, чем с раствором аммиака.

Использование приведенных характеристик позволяет из нескольких характерных реакций выбирать наиболее чувствительную.

## 1.2. Условия проведения реакций

**pH** (среда выполнения реакции)

Проводя ту или иную реакцию, необходимо создавать определенные условия, зависящие от свойств реагентов и образующихся

продуктов реакции, так как иначе результат будет неправильным или не получится.

Например, осадки, растворимые в избытке щелочи, не выпадут в щелочной среде. Это относится к соединениям с амфотерными свойствами. Осадки, растворимые в кислотах, не выпадут в кислой среде. Поэтому одним из важнейших условий выполнения реакции является проверка и создание нужного значения рН.

В ходе качественного анализа рН определяют при помощи индикаторов, цвет которых зависит от концентрации ионов водорода.

В качественном анализе чаще всего пользуются бумажными индикаторами: лакмусовая бумажка, фенолфталеиновая бумага, универсальный индикатор.

Лакмусовая бумага краснеет в кислой среде при  $\text{pH} < 5$ , синее в щелочной среде при  $\text{pH} > 8$ . Фенолфталеиновая бумага белая (бесцветная) в нейтральной и кислой среде, малиновая (розовая, красная) в щелочной среде при  $\text{pH} > 9$ .

Универсальный индикатор – это смесь нескольких индикаторов, поэтому дает широкую шкалу значений рН: от 0 до 14 при интервале 1. Щелочная среда рН 9 и более создается добавлением 2 М раствора NaOH, KOH,  $\text{NH}_4\text{OH}$ . Кислая среда рН 3 и меньше создаются сильными кислотами 2 М HCl,  $\text{H}_2\text{SO}_4$ ,  $\text{HNO}_3$ . Слабокислая среда рН 4-5 создается 2 М  $\text{CH}_3\text{COOH}$ . Нейтральная среда создается последовательным добавлением кислоты и основания или наоборот, обычно слабыми уксусной кислотой и раствором аммиака.

Широко применяют в анализе **буферные растворы**. Их применяют, когда при выполнении опыта рН не должно изменяться и поддерживается постоянным с помощью буферной смеси. Буферные растворы (или буферные смеси) – это смеси слабых кислот и их солей, слабых оснований и их солей, средних и кислых солей, кислых солей и другие смеси или отдельные соли.

Пример.

$\text{CH}_3\text{COOH}$  и  $\text{CH}_3\text{COONa}$  рН смеси ~ 4-7 ацетатный буфер  
слабая кислота    ее соль

уксусная                      ацетат натрия

$\text{NH}_4\text{OH}$  и  $\text{NH}_4\text{Cl}$  рН смеси ~ 9 аммонийный (аммиачный) буфер  
слабое основание    соль слабого основания

раствор аммиака    хлорид аммония

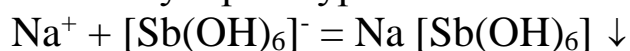
$\text{K}_2\text{HPO}_4$  и  $\text{Na}_2\text{HPO}_4$  рН смеси ~ 4,8-8 фосфатный буфер  
дигидрофосфат калия    гидрофосфат натрия

## Температура

Важным условием проведения реакции является температура раствора. Некоторые реакции идут только при нагревании, другие при охлаждении, например, под струей холодной водопроводной воды. Большинство аналитических реакций проходят при стандартной температуре.

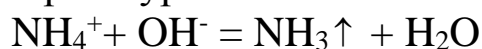
Осадки, растворимость которых сильно увеличивается при нагревании, не следует получать из нагретых растворов.

*Пример. Определение катиона  $\text{Na}^+$  реагентом гексагидроксостибатом (V) калия  $\text{K}[\text{Sb}(\text{OH})_6]$  проводят при охлаждении пробирки с реакционной смесью под струей холодной водопроводной воды. Ионно-молекулярное уравнение:*



белый мелкокристаллический осадок  
гексагидроксостибат (V) натрия

*Определение катиона аммония  $\text{NH}_4^+$  щелочью проводят при нагревании пробирки на водяной бане. Выделяющийся аммиак распознают по характерному запаху или изменению цвета индикаторной бумажки. Ионно-молекулярное уравнение:*



Влажная белая фенолфталеиновая индикаторная бумага покраснеет, так как выделяющийся аммиак, растворяясь в воде, образует гидроксид аммония  $\text{NH}_4\text{OH}$  ( $\text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ ), который проявляет основные свойства и фенолфталеин окрашивается в соответствующий розовый цвет.

## Достаточная концентрация ионов в растворе

При очень малых концентрациях иона в растворе реакция может не получиться. При этом учитывают открываемый минимум и предельное разбавление. При получении осадка следует помнить условие образования осадка: произведение концентрации ионов (в степени их стехиометрических коэффициентов) должно превышать величину произведения растворимости данного малорастворимого вещества.

*Пример. При открытии катиона свинца  $\text{Pb}^{2+}$  действием реагентом 2 н  $\text{HCl}$  можно не увидеть белый осадок хлорида свинца  $\text{PbCl}_2$  по уравнению:*



если  $[\text{Pb}^{2+}] [\text{Cl}^-]^2 < \text{ПР} (\text{PbCl}_2)$ . В этом случае следует повторить открытие  $\text{Pb}^{2+}$  с реагентом  $\text{KI}$ . Справочные значения произведения растворимости:

$ПР (PbCl_2) = 1,6 \times 10^{-5}$ ,  $ПР (PbI_2) = 1,9 \times 10^{-9}$ .

Из сравнения величин произведений растворимости осадков следует, что йодид свинца  $PbI_2$  менее растворим, чем хлорид свинца  $PbCl_2$ , и для образования осадка йодида свинца  $PbI_2$  достаточно меньшей концентрации катионов свинца и скорее будет достигнуто соотношение  $[Pb^{2+}] [I^-]^2 > ПР (PbI_2)$ .

### 1.3. Аналитические классификации ионов

На первых этапах изучения аналитической химии предусмотрен качественный анализ неорганических веществ. Исследуются, главным образом, растворы солей, кислот и оснований. Анализ большинства веществ проводят «мокрым» путем, т.е. ведут его в растворах. Это дает большой выигрыш во времени. Как известно, в воде и других растворителях многие вещества диссоциируют на ионы. А реакции между ионами идут почти мгновенно, причем во всем объеме раствора. Поэтому качественный анализ в водных растворах электролитов можно проводить быстро, т.к. он сводится к открытию отдельных катионов и анионов. Чтобы облегчить и ускорить анализ растворов, все изучаемые катионы и анионы делят на аналитические группы. Обычно сначала анализируют катионный состав, потом анионный состав вещества. Поэтому вначале рассмотрим классификацию катионов.

Любая аналитическая классификация катионов основана прежде всего на сходстве и различии растворимости их соединений и лишь потом учитываются другие признаки. В связи с этим было предложено несколько классификаций катионов.

1. Сероводородная (сульфидная) классификация катионов, основана на различной растворимости сульфидов, хлоридов, карбонатов.

2. Аммиачно-фосфатная классификация, основана на различной растворимости фосфатов в воде, кислотах, щелочах и водном растворе аммиака.

3. Кислотно-основная классификация, основана на отношении катионов к кислотам и основаниям. По этой классификации все катионы делятся на 6 аналитических групп (табл. 1).

*Таблица 1*

### Кислотно-основная классификация катионов

Анали- тиче- ская группа	1	2	3	4	5	6
<b>Катио- ны</b>	$\text{Na}^+$ , $\text{K}^+$ , $\text{NH}_4^+$	$\text{Ag}^+$ , $\text{Pb}^{2+}$ , $[\text{Hg}_2]^{2+}$	$\text{Ca}^{2+}$ , $\text{Ba}^{2+}$ , $\text{Sr}^{2+}$	$\text{Al}^{3+}$ , $\text{Cr}^{3+}$ , $\text{Zn}^{2+}$ , $\text{Sn}^{2+}$ , $\text{Sn}^{4+}$	$\text{Mg}^{2+}$ , $\text{Mn}^{2+}$ , $\text{Fe}^{2+}$ , $\text{Fe}^{3+}$ , $\text{Sb}^{3+}$ , $\text{Bi}^{3+}$	$\text{Cu}^{2+}$ , $\text{Co}^{2+}$ , $\text{Ni}^{2+}$ , $\text{Cd}^{2+}$ , $\text{Hg}^{2+}$
<b>Груп- повой реагент</b>	Нет	2н рас- твор $\text{HCl}$	2н рас- твор $\text{H}_2\text{SO}_4$	Избыток 2н рас- твор щелочи ( $\text{KOH}$ , $\text{NaOH}$ )	Избы- ток 2н раство- ра ще- лочи ( $\text{KOH}$ , $\text{NaOH}$ )	Избыток 25% рас- твор аммиака ( $\text{NH}_4\text{OH}$ )
<b>Полу- чаемые соеди- нения</b>	-	Осадок $\text{AgCl}$ $\text{PbCl}_2$ $\text{Hg}_2\text{Cl}_2$	Осадок $\text{CaSO}_4$ $\text{BaSO}_4$ $\text{SrSO}_4$	Раствор $[\text{Al}(\text{OH})_4]^-$ $[\text{Cr}(\text{OH})_4]^-$ $[\text{Zn}(\text{OH})_4]^{2-}$ $[\text{Sn}(\text{OH})_4]^{2-}$ $[\text{Sn}(\text{OH})_6]^{2-}$	Осадок $\text{Mg}(\text{OH})_2$ $\text{Mn}(\text{OH})_2$ $\text{Fe}(\text{OH})_2$ $\text{Fe}(\text{OH})_3$ $\text{Sb}(\text{OH})_3$ $\text{Bi}(\text{OH})_3$	Раствор $[\text{Cu}(\text{NH}_3)_4]^{2+}$ $[\text{Co}(\text{NH}_3)_6]^{2+}$ $[\text{Ni}(\text{NH}_3)_6]^{2+}$ $[\text{Cd}(\text{NH}_3)_4]^{2+}$ $[\text{Hg}(\text{NH}_3)_4]^{2+}$
<b>Харак- терные особен- ности соеди- нений</b>	Хлори- ды, суль- фаты, гид- рокси- ды рас- твори- мы в	Хлори- ды не раство- римы в воде и кисло- тах	Суль- фаты не рас- твори- мы во- де в кисло- тах	Гидрок- сиды раство- римы в избытке щелочи	Гид- рокси- ды не раство- римы в избытке щелочи и амми- ака	Гидрок- сиды рас- творимы в избытке аммиака

	воде					
--	------	--	--	--	--	--

В данном пособии использована кислотно-основная классификация катионов. В ней использованы важнейшие свойства элементов: отношение к кислотам, щелочам, амфотерность и способность к комплексообразованию. Аналитические группы катионов в значительной степени соответствуют подгруппам в Периодической системе Д.И. Менделеева. На анализ катионов здесь затрачивается значительно меньше времени, чем по другим классификациям.

По кислотно-основной классификации в первую аналитическую группу входят катионы:  $\text{Na}^+$ ,  $\text{K}^+$ ,  $\text{NH}_4^+$ . Благодаря особому электронному строению эти ионы образуют большинство соединений с ионным характером химической связи, поэтому их гидроксиды, а также хлориды, сульфаты и многие соли других кислот хорошо растворимы в воде и группового реактива не имеют.

Во вторую аналитическую группу входят катионы:  $\text{Ag}^+$ ,  $\text{Pb}^{2+}$ ,  $[\text{Hg}_2]^{2+}$ . Групповой реактив – раствор соляной кислоты, который осаждает эти катионы в виде белых хлоридов, не растворимых в воде.

В третью группу входят катионы:  $\text{Ca}^{2+}$ ,  $\text{Ba}^{2+}$ ,  $\text{Sr}^{2+}$ . Групповой реактив – раствор  $\text{H}_2\text{SO}_4$ , который осаждает катионы в виде белых сульфатов, труднорастворимых в воде и кислотах.

Катионы 4-6 групп не осаждаются соляной и серной кислотами, но осаждаются гидроксидами. Однако катионы четвертой группы:  $\text{Al}^{3+}$ ,  $\text{Cr}^{3+}$ ,  $\text{Zn}^{2+}$ ,  $\text{Sn}^{2+}$ ,  $\text{Sn}^{4+}$  образуют амфотерные гидроксиды, способные растворяться не только в кислотах, но и в избытке щелочей, поэтому 4-ую группу катионов легко отделить от других групп действием избытка щелочи, что и является их групповым реактивом.

В пятую группу входят:  $\text{Mg}^{2+}$ ,  $\text{Mn}^{2+}$ ,  $\text{Fe}^{2+}$ ,  $\text{Fe}^{3+}$ ,  $\text{Sb}^{3+}$ ,  $\text{Bi}^{3+}$ . Групповым реактивом является раствор щелочи. Он образует с этими ионами гидроксиды, не растворимые ни в избытке щелочи, ни в избытке аммиака.

В шестую группу входят катионы:  $\text{Cu}^{2+}$ ,  $\text{Co}^{2+}$ ,  $\text{Ni}^{2+}$ ,  $\text{Cd}^{2+}$ ,  $\text{Hg}^{2+}$ , которые с избытком концентрированного раствора аммиака образуют растворимые комплексные соединения – аммиакаты.

#### 1.4. Дробный и систематический анализ

Для определения качественного состава раствора применяют дробный и систематический методы анализа.

При дробном методе искомые ионы обнаруживают из отдельных малых порций исследуемого раствора в любой последовательно-



сти. Делают это с помощью специфических реакций независимо от присутствия других компонентов в растворе. Однако специфических реакций на ионы мало, а открывать ион в присутствии мешающих ионов характерными реакциями не всегда возможно. Тогда приходится применять систематический метод анализа.

Сущность систематического метода анализа состоит в следующем. Если анализируемый раствор содержит несколько групп ионов, то сначала в отдельных порциях устанавливают наличие конкретных групп. Затем из всего исследуемого раствора выделяют ионы по группам в определенной последовательности, используя групповые реактивы. А потом обнаруживают отдельные ионы в пределах каждой группы, в строго определенной последовательности. При этом в отдельной порции анализируемого раствора вначале обнаруживают мешающие ионы, затем их полностью удаляют из всего анализируемого раствора, и только тогда обнаруживают нужные ионы.

Например, катионы  $\text{NH}_4^+$  мешают обнаружению ионов  $\text{K}^+$  большинством характерных реакций. Поэтому вначале в отдельной пробе обнаруживают катионы  $\text{NH}_4^+$ , затем их удаляют из анализируемого раствора, делают пробу на полноту удаления  $\text{NH}_4^+$ , и лишь после этого обнаруживают ионы  $\text{K}^+$ .

Для отделения мешающих ионов в пределах одной группы используются различные реакции: разложения, осаждения, окисления-восстановления, комплексообразования и другие. Иногда применяют избирательную адсорбцию, экстракцию, маскирование мешающих ионов и другие операции.

Таким образом, систематический анализ предусматривает последовательное разделение анализируемой смеси по аналитическим группам ионов с последующим обнаружением в определенной последовательности каждого иона в своей группе.

Естественно, этот метод анализа более длительный, чем дробный, т.к. приходится многократно осаждать, центрифугировать, промывать осадок, растворять его и т.д.

### **Работа 1.1 «Качественные реакции катионов первой аналитической группы ( $\text{Na}^+$ , $\text{K}^+$ , $\text{NH}_4^+$ )»**

В первую аналитическую группу входят катионы щелочных металлов. Сюда же относят ион аммония, т.к. по размеру и многим свойствам он сходен с ионом калия. Поскольку в Периодической системе щелочные металлы стоят в начале периодов и имеют наимень-

шую электроотрицательность, то с большинством других элементов они образуют сильно полярные химические связи, которые можно считать ионными. А соединения с ионной связью хорошо растворимы в воде. По этой причине группового реактива, образующего нерастворимые осадки с катионами первой аналитической группы, не существует. Каждый катион открывается своими характерными реакциями.

*Цель работы:* изучить качественные реакции катионов первой аналитической группы.

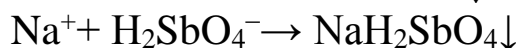
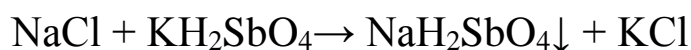
*Приборы и реактивы:* микроскоп, пробирки, штатив, стеклянные палочки, проволока, спиртовка, фильтровальная бумага, плитка, водяная баня, растворы солей  $\text{Na}^+$ ,  $\text{K}^+$ ,  $\text{NH}_4^+$ , растворы:  $\text{KH}_2\text{SbO}_4$  или  $\text{K}[\text{Sb}(\text{OH})_6]$ ,  $\text{UO}_2(\text{C}_2\text{H}_3\text{O}_2)_2$ ,  $\text{NaHC}_4\text{H}_4\text{O}_6$ ,  $\text{Na}_3[\text{Co}(\text{NO}_2)_6]$ ,  $\text{HClO}_4$ ,  $\text{Na}_2\text{Pb}[\text{Cu}(\text{NO}_2)_6]$ ,  $[\text{C}_6\text{H}_2(\text{NO}_2)_3]_2\text{NH}$ ,  $\text{NaOH}$  ( $\text{KOH}$ ), реактив Несслера  $\text{K}_2[\text{HgI}_4]$ , универсальная индикаторная бумага.

*Выполнение работы.*

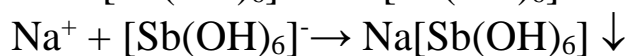
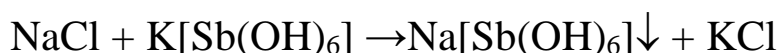
### **Характерные реакции катиона $\text{Na}^+$ .**

1. Реакция с дигидроантимонатом калия  $\text{KH}_2\text{SbO}_4$  (гексагидроксостибат (V) калия  $\text{K}[\text{Sb}(\text{OH})_6]$ ).

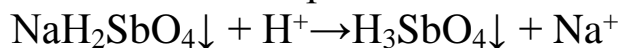
К 2-3 каплям раствора какой-либо соли натрия прибавьте 2-3 капли раствора  $\text{KH}_2\text{SbO}_4$ , потрите чистой стеклянной палочкой о стенки пробирки. Выпадает белый кристаллический осадок. Идет реакция:



или



Реакцию следует проводить при  $\text{pH} \approx 7$ . В сильнощелочной среде осадок растворяется. В кислой среде образуется белый аморфный осадок метасурьмяной кислоты, который иногда ошибочно принимают за осадок антимоната натрия:



Осаждение ионов натрия лучше идет из концентрированных растворов и на холоду. Следует вносить центры кристаллизации, например, потирая стеклянной палочкой о внутренние стенки пробирки. Мешает ион аммония, т.к. он образует  $\text{NH}_4\text{H}_2\text{SbO}_4$ , который сильно гидролизуются с образованием белого осадка

сурьмяной кислоты.

2. Микрокристаллоскопическая реакция с уранилацетатом  $\text{UO}_2(\text{C}_2\text{H}_3\text{O}_2)_2$ .

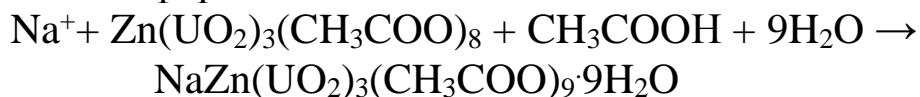
На предметное стекло нанесите 1 каплю раствора соли натрия, выпарьте слегка. Когда предметное стекло остынет, добавьте 1 каплю уксуснокислого раствора уранилацетата. Рассмотрите под микроскопом образовавшиеся светло-желтые кристаллы осадка тетраэдрической или октаэдрической формы двойной соли (рис. 1):



**Рис. 1.1**

*Кристаллы  $\text{NaUO}_2(\text{C}_2\text{H}_3\text{O}_2)_3$ .*

В присутствии ионов цинка или магния, т.е. при действии цинкуранилацетата  $\text{Zn}(\text{UO}_2)_3(\text{CH}_3\text{COO})_8$  или магнийуранилацетата чувствительность реакции увеличивается. При этом образуются кристаллы такой же формы лимонно-желтого цвета:



Эта реакция специфична для ионов натрия. Не мешает большинство катионов. Однако при 100-кратном избытке  $\text{K}^+$  образуются палочковидные кристаллы калийуранилацетата, заостренные с двух концов. Если это происходит, то нужно предварительно разбавить анализируемый раствор дистиллированной водой, и лишь затем обнаруживать  $\text{Na}^+$  уранилацетатом.

### 3. Окрашивание пламени.

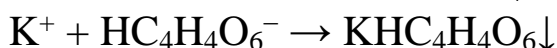
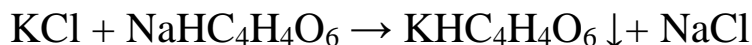
Соли натрия окрашивают пламя в желтый цвет. Окраска устойчивая, не исчезает в течение нескольких секунд. Реакция очень чувствительная. Вывод о присутствии натрия надо делать с большой осторожностью, только при очень яркой окраске пламени.

#### **Характерные реакции катиона $\text{K}^+$ .**

##### 1. Реакция с гидротартратом натрия $\text{NaHC}_4\text{H}_4\text{O}_6$ .

В пробирку поместите 4-5 капель раствора  $\text{KCl}$  и добавьте 3-4 капли раствора винной кислоты и 3-4 капли раствора ацетата, встряхните. Пробирку охладите, потирая внутреннюю стенку стеклянной палочкой. Наблюдайте образование белого

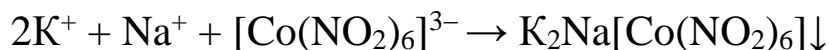
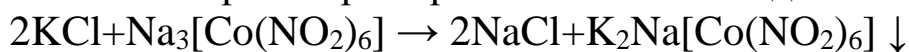
кристаллического осадка  $\text{KHC}_4\text{H}_4\text{O}_6$ .



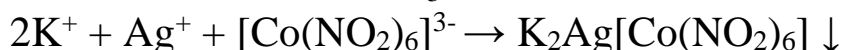
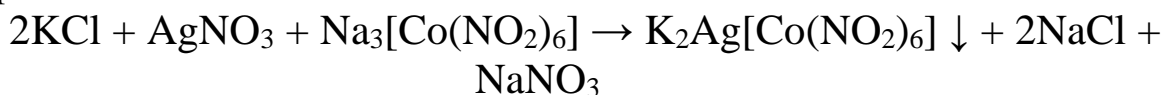
Осадок гидротартрата калия растворим в кислотах, щелочах и при нагревании. Проведению реакции мешает  $\text{NH}_4^+$ , который предварительно удаляют.

## 2. Реакция с гексанитрокобальтатом (III) натрия.

К 1 капле раствора  $\text{KCl}$  добавьте 1-2 капли раствора  $\text{Na}_3[\text{Co}(\text{NO}_2)_6]$ . Реакцию проводят в нейтральной или слабощелочной среде, применяют только свежеприготовленный раствор реактива. Образуется ярко-желтый осадок гексанитрокобальтата (III) натрия-калия. Добавьте 2 капли раствора серной кислоты. Осадок исчезает.



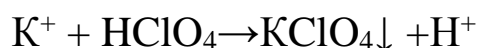
Для повышения чувствительности реакции вводят нитрат серебра.



Осадок растворяется в сильных минеральных кислотах и не растворяется в уксусной кислоте. Проведению реакции мешает  $\text{NH}_4^+$ .

## 3. Реакция с хлорной кислотой.

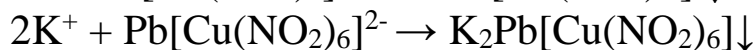
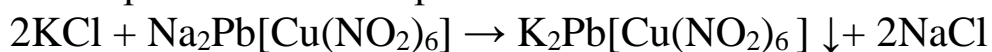
К 1 капле раствора соли калия добавьте 1 каплю раствора  $\text{HClO}_4$ , встряхните. Появляется белый осадок  $\text{KClO}_4$ , нерастворимый в сильных кислотах.



Этой реакции не мешают ионы аммония.

## 4. Микрокристаллоскопическая реакция с гексанитрокупратом (II) натрия-свинца.

На предметное стекло помещают 1 каплю раствора  $\text{KCl}$ , рядом 1 каплю раствора  $\text{Na}_2\text{Pb}[\text{Cu}(\text{NO}_2)_6]$  и объединяют капли стеклянной палочкой. Смесь выдерживают несколько минут и под микроскопом рассматривают кубические кристаллы  $\text{K}_2\text{Pb}[\text{Cu}(\text{NO}_2)_6]$  черного или коричневого цвета (рис. 2). Реакцию проводят в нейтральной среде, применяя свежеприготовленный реактив.



Проведению реакции мешает  $\text{NH}_4^+$ , который предварительно

удаляют.



**Рис. 1.2**

*Кубические кристаллы  $K_2Pb[Cu(NO_2)_6]$*

5. Капельная реакция с дипикриламином  $[C_6H_2(NO_2)_3]_2NH$ .

На полоску фильтровальной бумаги нанесите 1-2 капли нейтрального исследуемого раствора соли калия и 1 каплю раствора дипикриламина. В присутствии ионов калия появляется оранжево-красное пятно дипикриламмината калия  $[C_6H_2(NO_2)_3]_2NK$ . Которое не исчезает при смачивании пятна 1-2 каплями 2н раствора  $HCl$ . Обнаружению мешают ионы аммония.

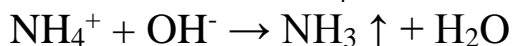
6. Проба на окрашивание пламени.

В пламя вносят несколько кристалликов  $KCl$ . Пламя газовой горелки окрашивается солями калия в фиолетовый цвет. В присутствии солей натрия фиолетовая окраска пламени маскируется желтым цветом, вызываемым ионами натрия, поэтому пламя рассматривают через синее стекло, не пропускающее желтых лучей.

**Характерные реакции катиона  $NH_4^+$ .**

1. Реакция со щелочами.

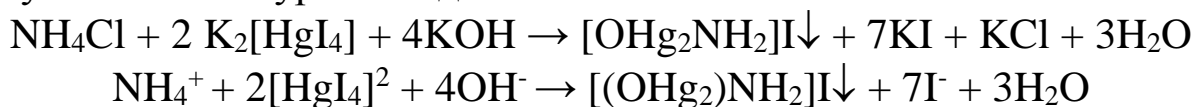
К 2-3 каплям раствора соли аммония добавьте 4-5 капель или  $KOH$  (2 н) и нагрейте на водяной бане. Появляется характерный запах. При определении запаха не следует подносить пробирку близко к носу! В присутствии щелочей соли аммония разлагаются с выделением аммиака, который можно определить по запаху или по изменению окраски индикаторной бумаги, смоченной дистиллированной водой. Образующиеся ионы  $OH^-$  изменяют окраску с желтой на синюю. Реакция специфична, позволяет обнаружить ион аммония в присутствии всех других ионов:



2. Реакция с реактивом Несслера.

В пробирку (или на предметное стекло) помещают 1 каплю раствора  $NH_4Cl$  и добавляют 2-3 капли реактива Несслера.

Образуется желто-бурый осадок:



Проведению реакции мешают  $\text{Hg}^{2+}$ ,  $\text{Sn}^{2+}$ ,  $\text{Sb}^{3+}$ , разрушающие реактив Несслера, а также  $\text{Co}^{2+}$ ,  $\text{Ni}^{2+}$ , образующие с  $\text{KOH}$  цветные осадки гидроксидов.

Эту реакцию часто используют для определения аммонийного азота в воде и водных растворах, как продукта разложения белка и для определения свежести мяса. Для этого к водной вытяжке из мяса добавляют реактив Несслера. Если мясо несвежее, то в продуктах его разложения обнаруживаются аммиак и аммонийные соли, которые дают положительную реакцию с реактивом Несслера.

### Вопросы для контроля

1. Чем отличается 1 аналитическая группа катионов от других групп кислотно-основной классификации?
2. Можно ли обнаружить катион  $\text{K}^+$  в присутствии катиона  $\text{NH}_4^+$ ?
3. Можно ли обнаружить катион  $\text{Na}^+$  в присутствии катиона  $\text{NH}_4^+$ ?
4. Какая из реакций обнаружения катиона  $\text{NH}_4^+$  является специфической?
5. Почему при обнаружении катиона  $\text{NH}_4^+$  щелочами необходимо нагревание и смачивание индикаторной бумаги?
6. Какие реактивы используют для обнаружения катиона  $\text{K}^+$ ?
7. Почему анализ смеси катионов первой группы начинают с обнаружения катиона  $\text{NH}_4^+$ ?
8. Как можно удалить катион  $\text{NH}_4^+$  из анализируемого раствора?
9. Как проверить полноту удаления иона  $\text{NH}_4^+$ ?

### Работа 1.2 Качественные реакции катионов второй аналитической группы ( $\text{Ag}^+$ , $\text{Pb}^{2+}$ , $[\text{Hg}_2]^{2+}$ )

Во вторую аналитическую группу входят катионы элементов побочной подгруппы 1 группы Периодической системы в степени окисления +1.. Хлориды данных катионов нерастворимы в воде, поэтому их групповым реактивом является соляная кислота. К этой же группе относят  $\text{Pb}^{2+}$ ,  $[\text{Hg}_2]^{2+}$ , поскольку их хлориды тоже не растворимы в воде при обычной температуре.

Анализы на  $\text{Ag}^+$ ,  $\text{Pb}^{2+}$ ,  $[\text{Hg}_2]^{2+}$  проводят часто в связи с особым влиянием этих катионов на нашу жизнь. Ртуть и свинец в настоящее время являются шлавами металлами-токсикантами, интенсивно отравляющими окружающую природу.

Растворимость хлоридов различна. У  $\text{PbCl}_2$  она наибольшая и значительно увеличивается при повышении температуры и при температуре 373 К достигает 1,2–10–1 моль/л. Это свойство хлорида свинца дает возможность отделять  $\text{PbCl}_2$  от  $\text{AgCl}$  и  $\text{Hg}_2\text{Cl}_2$ . Большая растворимость  $\text{PbCl}_2$  не позволяет практически полностью осадить катионы  $\text{Pb}^{2+}$  из раствора при действии  $\text{HCl}$ . Поэтому при анализе смеси катионов нескольких групп ион  $\text{Pb}^{2+}$  осаждается серной кислотой. Большинство солей катионов II группы нерастворимы в воде. Растворимы лишь нитраты этих катионов и ацетаты серебра и свинца. Катионы  $\text{Ag}^+$ ,  $\text{Pb}^{2+}$ ,  $[\text{Hg}_2]^{2+}$  бесцветны, поэтому большинство их соединений не окрашено. Однако поляризующее действие этих ионов и их способность поляризоваться приводит в ряде случаев к образованию окрашенных продуктов реакции из бесцветных ионов ( $\text{PbS}$ ,  $\text{PbI}_2$ ,  $\text{Hg}_2\text{I}_2$ ,  $\text{AgBr}$ ,  $\text{AgI}$  и др.). Как и все катионы d-элементов  $\text{Ag}^+$  и  $\text{Hg}_2^{2+}$  способны к комплексообразованию. Это свойство характерно и для катионов  $\text{Pb}^{2+}$ . Катионы  $\text{Ag}^+$  и  $\text{Hg}_2^{2+}$  при действии щелочей дают неустойчивые гидроксиды, которые разлагаются с образованием оксидов  $\text{Ag}_2\text{O}$  и  $\text{Hg}_2\text{O}$ . Катиону  $\text{Pb}^{2+}$  соответствует гидроксид  $\text{Pb}(\text{OH})_2$ , проявляющий амфотерные свойства, что используют для определения и растворения различных соединений свинца. Катионы I группы подвергаются гидролизу, водные растворы этих солей имеют кислую реакцию. Эти катионы способны изменять степень окисления, вступая в окислительно-восстановительные реакции. Так,  $\text{Pb}^{2+}$  окисляется до  $\text{Pb}^{4+}$ , а  $\text{Hg}_2^{2+}$  до  $\text{Hg}^{2+}$ .

*Цель работы:* изучить качественные реакции катионов второй аналитической группы.

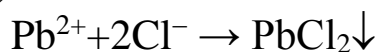
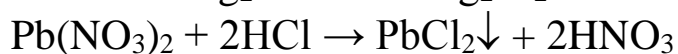
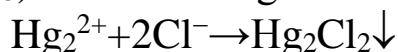
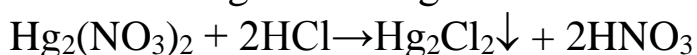
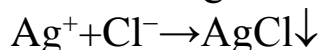
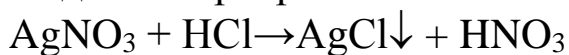
*Приборы и реактивы:* пробирки, штатив, стеклянные палочки, проволока, спиртовка, фильтровальная бумага, плитка, водяная баня, растворы солей  $\text{Ag}^+$ ,  $\text{Pb}^{2+}$ ,  $[\text{Hg}_2]^{2+}$ , растворы:  $\text{HCl}$ ,  $\text{NH}_4\text{OH}$ ,  $\text{NaOH}$  ( $\text{KOH}$ ),  $\text{Na}_2\text{HPO}_4$ ,  $\text{K}_2\text{CrO}_4$ ,  $\text{KI}$ ,  $\text{H}_2\text{S}$  или  $\text{Na}_2\text{S}$ ,  $\text{HNO}_3$  конц,  $\text{KBr}$ ,  $\text{KI}$ , 2 н раствор  $\text{NH}_4\text{OH}$ , раствор формальдегида,  $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ , 2М растворы  $\text{HNO}_3$ ,  $\text{CH}_3\text{COOH}$ ,  $\text{NaOH}$ , хлороформный раствор дитизона, раствор родизоната натрия, тартратный буферный раствор ( $\text{pH}=2,8$ ),  $\text{NaCl}$ , универсальная индикаторная бумага.

*Выполнение работы.*

### Общие реакции катионов $\text{Ag}^+$ , $\text{Pb}^{2+}$ , $[\text{Hg}_2]^{2+}$

#### 1. Действие группового реагента - соляной кислоты.

К растворам нитратов серебра, свинца и ртути (I) прибавляют разбавленный (2 н) раствор соляной кислоты. Выпадают белые осадки. Хлорид свинца кристаллический, хлорида серебра и ртути (I) – аморфные. От действия света хлорид серебра постепенно разлагается и становится фиолетовым и, наконец, темным за счет восстановления до свободного серебра:

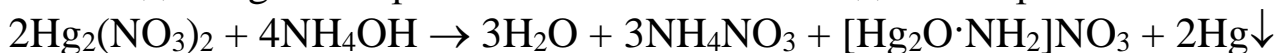


Исследуют растворимость образующихся осадков.

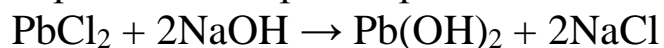
Осадок  $\text{AgCl}$  поделите на 2 пробирки. К одной части добавьте несколько капель раствора аммиака, к другой – раствора тиосульфата натрия. В обеих пробирках осадок растворится с образованием бесцветных комплексов.



Осадок  $\text{Hg}_2\text{Cl}_2$  обработайте аммиаком. Осадок почернеет.

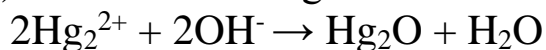
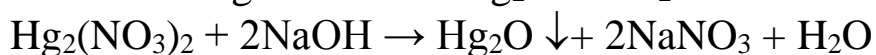
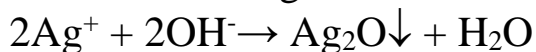
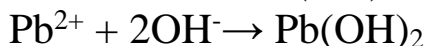
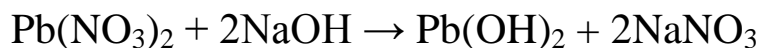


Осадок  $\text{PbCl}_2$  поделите на 2 пробирки. К одной части добавьте дистиллированной воды и нагрейте, к другой – прилейте 2н раствора  $\text{NaOH}$ . В обеих пробирках осадок растворится.



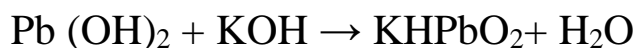
#### 2. Действие гидроксидов щелочных металлов.

В три пробирки помещают по 3-4 капли растворов нитратов серебра, свинца и ртути (I), затем добавляют 1-2 капли 2н раствора гидроксида натрия или калия. Выпадают осадки: оксида серебра – бурого цвета, гидроксида свинца – белого цвета, оксида ртути – черного цвета.





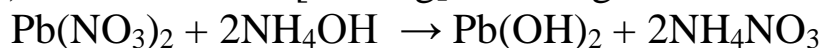
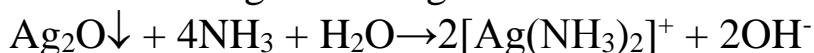
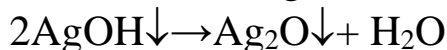
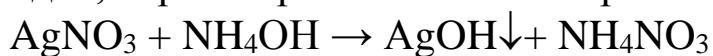
При избытке реактива осадок гидроксида свинца растворяется с образованием плюмбитов:



Исследуют отношение осадков: к водному раствору аммиака (осадок оксида серебра растворяется); к азотной кислоте (все осадки растворяются).

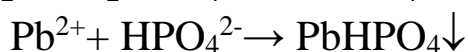
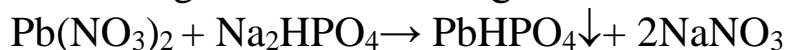
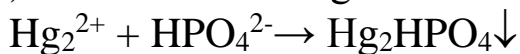
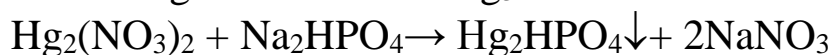
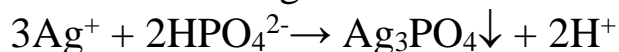
### 3. Действие водного раствора аммиака.

В три пробирки помещают по 2-3 капли растворов нитратов серебра, свинца, ртути. К ним прибавляют по 1-2 капли раствора аммиака (2н). Наблюдают образование осадков: оксид серебра – бурого цвета, металлической ртути – черного цвета, гидроксида свинца – белый осадок, нерастворимый в избытке реактива.



### 4. Действие гидрофосфата натрия.

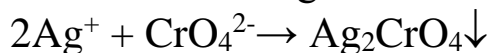
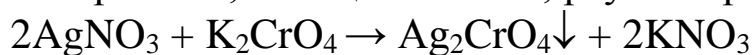
В пробирки помещают по 3-4 капли растворов нитратов серебра, свинца, ртути (I) и по 3-4 капли раствора  $\text{Na}_2\text{HPO}_4$ . Реакцию можно выполнять в азотнокислой среде. Выпадают осадки: фосфата серебра – желтый, растворимый в аммиаке; фосфата свинца и гидрофосфата ртути – белые.

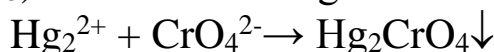
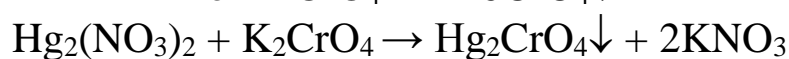
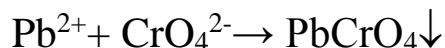
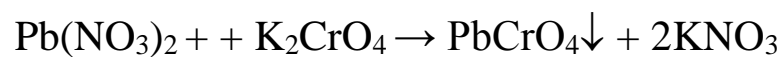


Исследуют растворимость осадков в щелочах (фосфат свинца растворим) и водном растворе аммиака (фосфат серебра растворим).

### 5. Действие хромата калия.

В пробирки вносят 2-3 капли растворов солей серебра, свинца, ртути и 1-3 капли раствора  $\text{K}_2\text{CrO}_4$ . Реакцию выполняют в нейтральной или слабокислой среде. Выпадают осадки хроматов: серебра – кирпично-красный; свинца – желтый; ртути – красный.

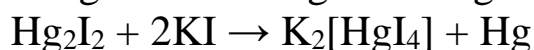
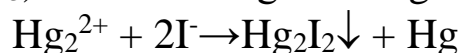
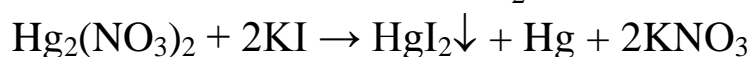
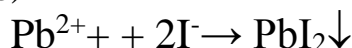
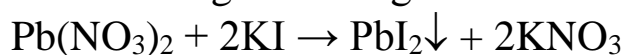
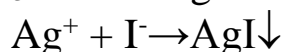
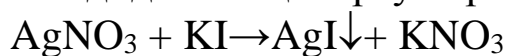




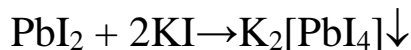
Все осадки растворимы в азотной кислоте; хромат серебра растворим в водном растворе аммиака, хромат свинца – в щелочах.

#### 6. Действие иодида калия.

В пробирки помещают 2-3 капли растворов солей серебра, свинца, ртути и 1-2 капли раствора KI. Выпадают осадки иодидов серебра и свинца – желтого цвета, ртути – грязно-зеленого цвета. При избытке реактива осадки иодида свинца и ртути растворяются:

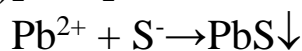
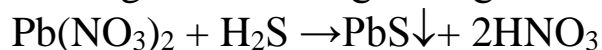
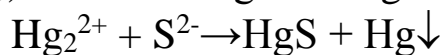
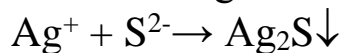
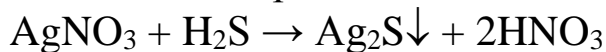


К осадку иодида свинца прибавляют несколько капель воды и 2н раствор уксусной кислоты, нагревают. При охлаждении выделяются золотисто-желтые кристаллы иодида свинца в виде чешуек.



#### 7. Действие сероводорода или сульфидов щелочных металлов.

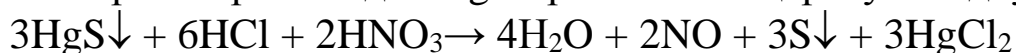
В три пробирки вносят 3-4 капли растворов солей серебра, свинца, ртути и 1-2 капли сероводородной воды или раствора Na<sub>2</sub>S. Реакцию выполняют в аммиачной нейтральной, щелочной, солянокислой средах. Выпадают черные осадки:



Сульфиды серебра и свинца растворяются в концентрированной азотной кислоте:



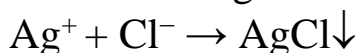
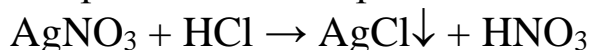
В качестве растворителя для HgS применяют “царскую водку”:



### Характерные реакции катиона $\text{Ag}^+$

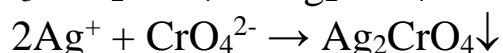
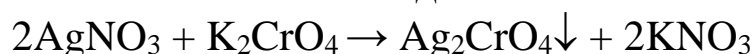
#### 1. Реакция с галоген-ионами.

В 3 пробирке поместите по 1 капле 0,1 н раствора нитрата серебра, добавьте в первую пробирку 1-2 капли 2 н раствора HCl, во вторую – раствор KBr, в третью – раствор KI. Встряхните, сравните окраску осадков. В каждую пробирку добавьте постепенно по несколько капель 2 н раствора  $\text{NH}_4\text{OH}$ . Встряхните.



#### 2. Реакция с хроматом калия.

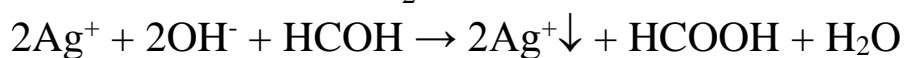
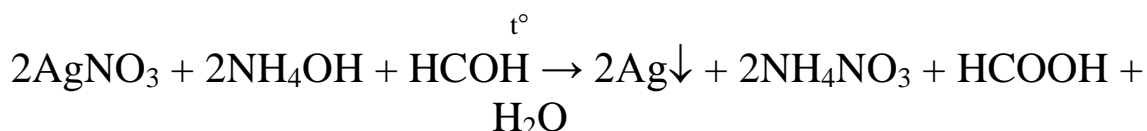
К 1 капле раствора соли серебра добавьте 2-3 капли раствора  $\text{K}_2\text{CrO}_4$ . Выпадает темно-вишневый осадок:



Реакцию следует проводить в нейтральной среде, т.к. в щелочной среде образуется бурый осадок оксида серебра, в аммиачной среде – растворимый комплекс серебра, а в кислой среде хромат серебра не осаждается. Предварительно надо удалить мешающие ионы:  $\text{Pb}^{2+}$ ,  $\text{Ba}^{2+}$ ,  $\text{Hg}^{2+}$ ,  $\text{Hg}_2^{2+}$ ,  $\text{Bi}^{3+}$  и др., которые осаждаются хромат-ионами. Восстановители также мешают этой реакции, так как восстанавливают хромат ионы до  $\text{Cr}^{3+}$ .

#### 3. Восстановление ионов серебра формальдегидом.

В предварительно обезжиренную хромовой смесью и вымытую дистиллированной водой пробирку помещают 3-4 капли раствора  $\text{AgNO}_3$ , добавляют раствор аммиака до растворения образовавшегося осадка, прибавляют 1-2 капли раствора формальдегида и нагревают. На стенке пробирки образуется блестящее зеркало металлического серебра.

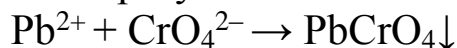


### Характерные реакции катиона $\text{Pb}^{2+}$

#### 1. Реакция с хроматом калия.

В две пробирки поместить по 2–3 капли раствора  $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$  и

прибавить в одну пробирку 1–2 капли раствора  $K_2CrO_4$ , в другую – 1–2 капли раствора  $K_2Cr_2O_7$ . Исследовать растворимость полученного осадка в 2 М растворах  $HNO_3$ ,  $CH_3COOH$ ,  $NaOH$ , прибавляя к осадку по 3–4 капли реактива. Условия проведения реакции – среда должна быть нейтральной или слабокислой. Хромат калия  $K_2CrO_4$  и дихромат калия  $K_2Cr_2O_7$  с ионами  $Pb^{2+}$  образуют желтый осадок  $PbCrO_4$ :



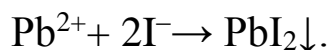
Осадок  $PbCrO_4$  мало растворим в  $HNO_3$ , не растворяется в  $CH_3COOH$ , но легко растворяется в растворах щелочи:



Мешают ионы:  $Ag^+$ ,  $Ba^{2+}$ ,  $Hg_2^{2+}$ ,  $Sr^{2+}$ , восстановители.

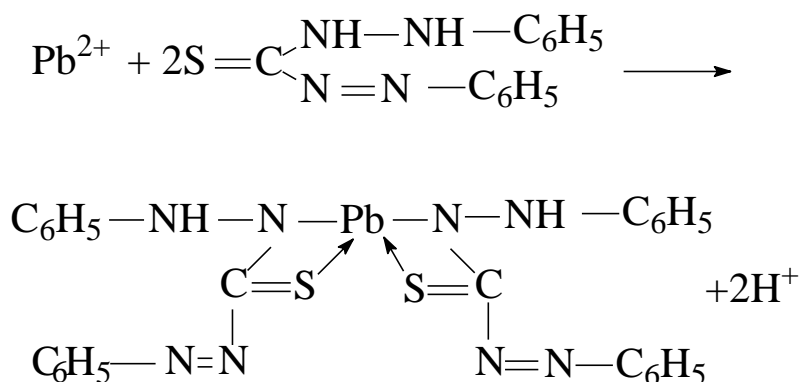
## 2. Реакция с иодидом калия.

К 1–2 каплям раствора  $Pb(NO_3)_2$  прибавить 1–2 капли раствора  $KI$ . К полученному осадку прибавить несколько капель воды, 2 М раствор  $CH_3COOH$  и нагревать на водяной бане в течение 1–2 мин до растворения осадка (при необходимости добавьте еще воды). При резком охлаждении раствора под струей холодной воды наблюдать образование блестящих золотистых кристаллов («золотой дождь»). Условия проведения реакции – слабокислая среда,  $pH = 3-5$ ; реактив нельзя брать в избытке во избежание растворения осадка вследствие образования комплексного иона  $PbI_4^{2-}$ . Реакция является специфической на ион  $Pb^{2+}$ .



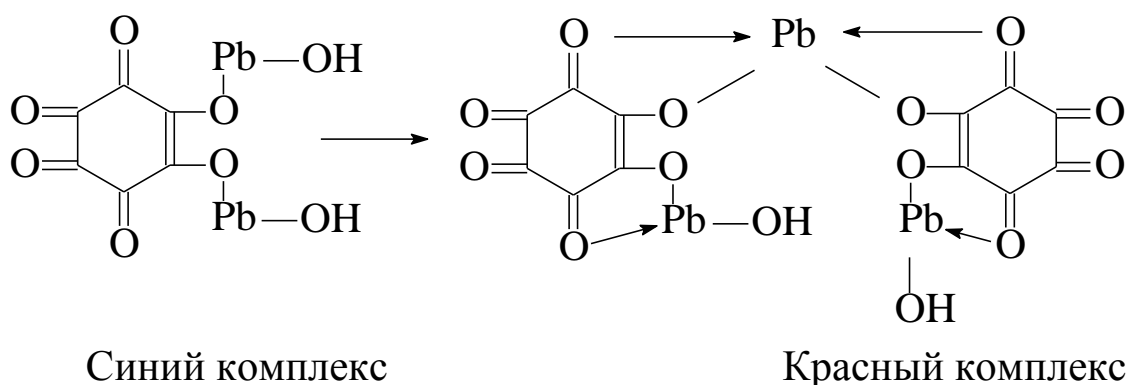
## 3. Действие дитизона.

В пробирку помещают 3–4 капли раствора соли свинца ( $pH=3$ ), прибавляют несколько капель хлороформного раствора дитизона и пробирку встряхивают. Наблюдают окрашивание хлороформного слоя в результате образования экстрагирующегося соединения  $[Pb(Dz)_2]$  оранжево-красного цвета. Реакции мешают катионы цинка, меди, серебра.



#### 4. Действие родизоната натрия.

На фильтровальную бумагу наносят 1 каплю раствора соли свинца, затем 1 каплю раствора родизоната натрия. Наблюдают окрашивание в синий цвет вследствие образования комплекса, затем добавляют 1 каплю тартратного буферного раствора (pH=2,8) и фиксируют изменение окраски пятна в красный цвет. Реакции мешают ионы стронция, бария.



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

##### 1. Реакция с хлоридами и аммиаком.

Поместите в пробирку 1 каплю растворимой соли ртути (I). добавьте каплю 2 н.раствора HCl или NaCl. Полученный осадок обработайте раствором аммиака. Белый осадок мгновенно поченеет за счет образования мелкодисперсной ртути:



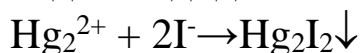
##### 2. Реакция с хроматом калия.

К 1 капле раствора  $\text{Hg}_2(\text{NO}_3)_2$  добавьте 1-2 капли раствора  $\text{K}_2\text{CrO}_4$ . Выпадает красный осадок  $\text{Hg}_2\text{CrO}_4$ . Мешают восстановители (так как восстанавливают  $\text{CrO}_4^{2-}$  до  $\text{Cr}^{3+}$ ) и катионы, которые осаждаются хроматом:  $\text{Pb}^{2+}$ ,  $\text{Ag}^+$ ,  $\text{Ba}^{2+}$  и другие.

##### 3. Реакция с иодидом калия.

К одной капле  $\text{Hg}_2(\text{NO}_3)_2$  добавьте 2-3 капли раствора KI. Обра-

зуется желтовато-зеленый осадок иодида:



Этой реакцией легко отличают соли ртути (I) от солей ртути (II), так как  $\text{HgI}_2$  – оранжево-красного цвета. Здеси мешают обнаружению катионы, которые осаждаются иодид-ионами:  $\text{Pb}^{2+}$ ,  $\text{Ag}^+$ ,  $\text{Cu}^{2+}$  и окислители, способные окислить  $\text{I}^-$  до  $\text{I}_2$ .

### Вопросы для контроля

1. Что является групповым реагентом на катионы второй группы и как он действует на эти ионы? Написать уравнения реакций.
2. Написать реакции действия избытка щёлочи на катионы второй группы.
3. Написать реакции действия избытка аммиака на катионы второй группы.
4. При добавлении к осадку хлоридов второй группы раствора аммиака весь осадок растворился. Какой ион был в осадке? Написать уравнение реакции.
5. При добавлении избытка аммиака к раствору ионов второй группы выпал белый осадок. Какой ион присутствует в растворе?
6. Почему при добавлении раствора иодида калия к аммиакату серебра выпадает осадок иодида серебра? Написать уравнения этих реакций.
7. Какими реакциями можно разделить ион серебра от иона свинца? Написать уравнения этих реакций.
8. В результате чего раствор смеси солей катионов второй группы имеет кислую реакцию?
9. Свойства гидроксидов катионов второй аналитической группы.
10. Реакции комплексообразования катионов второй аналитической группы.
11. Основываясь на величинах произведений растворимости хлоридов катионов второй группы, сделать анализ - который из них раньше выпадет в осадок, т.е. какой менее растворим.

### Работа 1.3. Качественные реакции катионов третьей аналитической группы ( $\text{Ca}^{2+}$ , $\text{Ba}^{2+}$ , $\text{Sr}^{2+}$ )

К третьей аналитической группе относят катионы  $\text{Ba}^{2+}$ ,  $\text{Sr}^{2+}$ ,  $\text{Ca}^{2+}$ . Они соответствуют элементам главной подгруппы II группы периодической системы Д. И. Менделеева. Это катионы s-элементов. Они имеют устойчивую 8-электронную формулу внешнего энергетического уровня.

ческого уровня  $s^2p^6$ . Поэтому степень окисления этих катионов постоянна, и они не вступают в окислительно-восстановительные реакции. С анионами сильных кислот, кроме  $H_2SO_4$ , катионы  $Ba^{2+}$ ,  $Sr^{2+}$ ,  $Ca^{2+}$  дают растворимые соли. Сульфаты, карбонаты, фосфаты, хроматы и оксалаты этих катионов труднорастворимы в воде, причем растворимость соединений уменьшается с увеличением ионного радиуса катиона (от  $Ca^{2+}$  к  $Ba^{2+}$ ). Групповой реактив  $H_2SO_4$  осаждает катионы 3 группы в виде сульфатов, нерастворимых в кислотах и щелочах. Поскольку растворимость  $CaSO_4$  достаточно большая, осадить катион  $Ca^{2+}$  разбавленным раствором  $H_2SO_4$  практически полностью не удастся. Для достижения полноты осаждения его проводят в присутствии этанола, понижающего растворимость  $CaSO_4$ . Гидроксиды катионов 3 группы проявляют основные свойства, усиливающиеся с возрастанием ионного радиуса. В этом же направлении повышается и растворимость гидроксидов. Катионы 3 группы бесцветны, окраска их соединений определяется только окраской аниона. Соли этих катионов, образованные сильными кислотами, не гидролизуются. Реакции комплексообразования с неорганическими реагентами для катионов  $Ba^{2+}$ ,  $Sr^{2+}$ ,  $Ca^{2+}$  малохарактерны. При взаимодействии с некоторыми органическими реагентами образуются прочные растворимые внутрикомплексные соединения. Для катионов этой группы характерны реакции окрашивания пламени.

*Цель работы:* изучить качественные реакции катионов третьей аналитической группы.

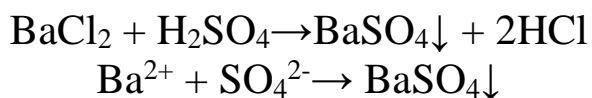
*Приборы и реактивы:* пробирки, штатив, стеклянные палочки, проволока, спиртовка, фильтровальная бумага, плитка, водяная баня, растворы солей  $Ba^{2+}$ ,  $Sr^{2+}$ ,  $Ca^{2+}$ , растворы:  $H_2SO_4$ ,  $Na_2CO_3$  (или  $K_2CO_3$ ,  $(NH_4)_2CO_3$ ),  $(NH_4)_2C_2O_4$ ,  $HCl$ ,  $HNO_3$ ,  $CH_3COOH$ ,  $Na_2HPO_4$ ,  $NH_4OH$ ,  $K_2CrO_4$ ,  $CH_3COONa$ ,  $K_2Cr_2O_7$ , раствор родизоната натрия,  $CaSO_4$ ,  $Na_2SO_4$ ,  $K_4[Fe(CN)_6]$ , универсальная индикаторная бумага.

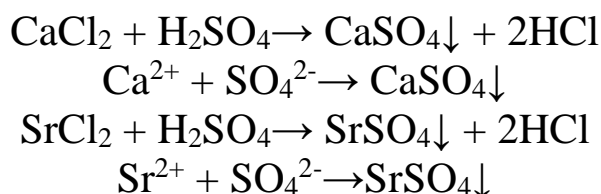
*Выполнение работы.*

### **Общие реакции катионов $Ba^{2+}$ , $Sr^{2+}$ , $Ca^{2+}$ .**

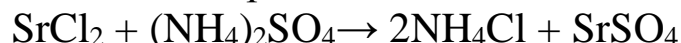
#### **1. Действие группового реагента (серной кислоты).**

На растворы солей катионов третьей аналитической группы действуют 2 н раствором серной кислоты в присутствии этилового спирта. Образуются белые кристаллические осадки сульфатов бария, стронция, кальция.



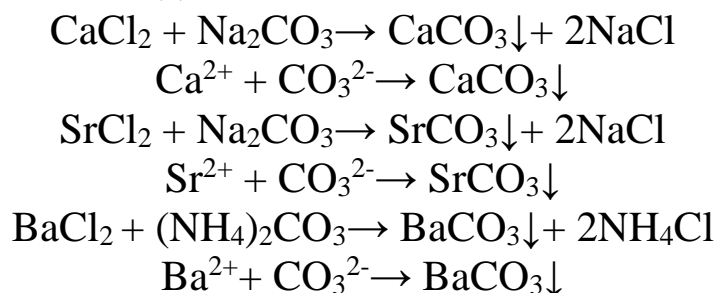


Образующиеся осадки не растворяются в кислотах и щелочах. Сульфат кальция растворяется в сульфате аммония с образованием комплексной соли  $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4 \cdot \text{CaSO}_4$ .  $\text{Ba}^{2+}$  и  $\text{Sr}^{2+}$  не дают подобных растворимых соединений с  $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ , а потому полностью осаждаются при действии этого реактива.



## 2. Действие карбонатов.

На растворы солей третьей аналитической группы действуют карбонатом натрия, калия или аммония (pH~9). Образуются мелкокристаллические осадки.

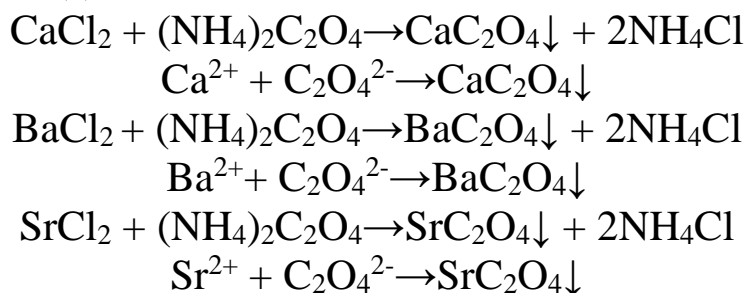


Образующиеся осадки растворимы в разбавленных кислотах (HCl, HNO<sub>3</sub> и CH<sub>3</sub>COOH) с выделением CO<sub>2</sub>:



## 3. Действие оксалата аммония

В пробирки помещают по 3-4 капли растворов солей катионов третьей аналитической группы и добавляют столько же капель раствора  $(\text{NH}_4)_2\text{C}_2\text{O}_4$ . Реакцию выполняют в слабокислой среде, при охлаждении, путем медленного приливания реактива. Обязательным условием является полное отсутствие окислителей. Выпадают белые кристаллические осадки.

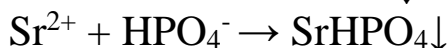
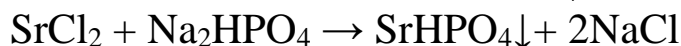
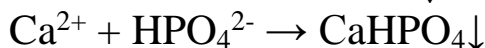
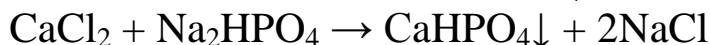
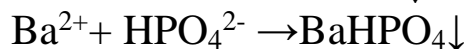
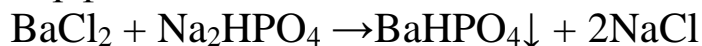


Осадки растворимы в азотной, соляной и уксусной (кроме осадка оксалата кальция) кислотах.

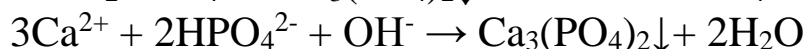
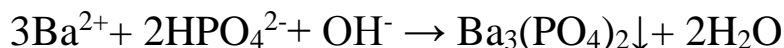
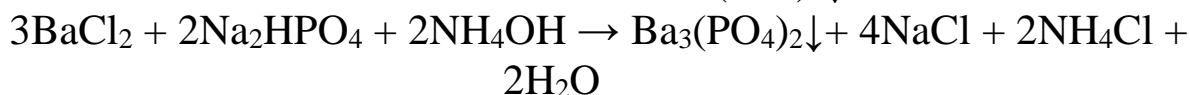
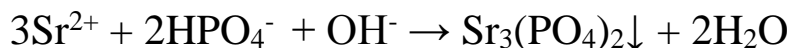
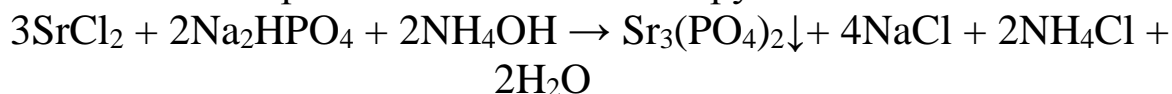
## 4. Действие гидрофосфата натрия.



На 2-3 капли растворов солей катионов третьей аналитической группы действуют 2-3 каплями раствора гидрофосфата натрия. Выпадают белые аморфные осадки.



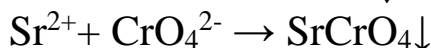
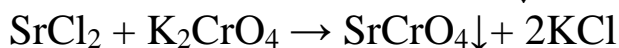
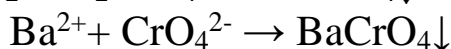
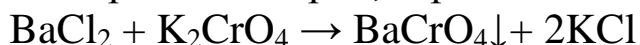
Если проводить реакцию в слабокислой среде (pH 5-6) и в присутствии аммиака, то выпадают белые аморфные осадки средних фосфатов катионов третьей аналитической группы.



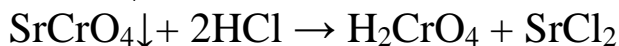
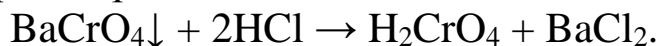
Осадки растворяются в уксусной кислоте.

#### 5. Действие хромата калия.

В пробирки помещают по 3-4 капли растворов солей катионов третьей аналитической группы, добавляют 3-4 капли раствора  $\text{K}_2\text{CrO}_4$ . Реакцию выполняют в слабокислой среде. Выпадают желтые кристаллические осадки хроматов бария, стронция.



Осадки легко растворимы в  $\text{HCl}$  или  $\text{HNO}_3$ :



В уксусной кислоте хромат бария не растворяется.

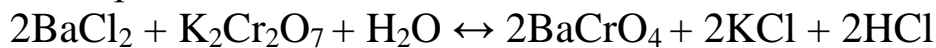
#### Характерные реакции катиона $\text{Ba}^{2+}$

##### 1. Проба на окрашивание пламени.

В пламя вносят 1 каплю раствора или несколько кристалликов  $\text{BaCl}_2$  или  $\text{Ba}(\text{NO}_3)_2$ . Бесцветное пламя горелки окрашивается в желто-зеленый цвет.

## 2. Действие дихромата калия.

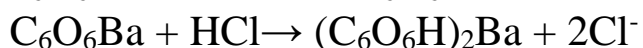
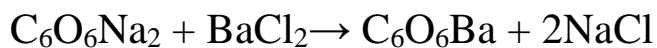
В пробирки помещают по 3-4 капли раствора  $\text{BaCl}_2$  и добавляют 3-4 капли раствора  $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ . Реакцию выполняют в слабокислой среде (рН 5-6). Для полноты осаждения  $\text{BaCrO}_4$  реакцию проводят в присутствии ацетата натрия. Выпадает желтый кристаллический осадок хромата бария.



Осадок растворим в соляной и азотной кислотах, но нерастворим в уксусной.

## 3. Действие родизоната натрия.

На полоску фильтровальной бумаги наносят 1 каплю раствора  $\text{BaCl}_2$  и затем 1 каплю раствора  $\text{C}_6\text{O}_6\text{Na}_2$  появляется пятно красно-бурого цвета  $\text{C}_6\text{O}_6\text{Ba}$ . На него наносят 1 каплю 2н  $\text{HCl}$ . Цвет пятна меняется на красный вследствие перехода родизоната бария в гидрородизонат бария.



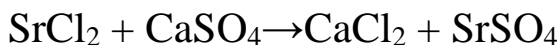
## Характерные реакции катиона $\text{Sr}^{2+}$

### 1. Проба на окрашивание пламени.

В пламя горелки вносят 1 каплю раствора или несколько кристалликов  $\text{SrCl}_2$ . Бесцветное пламя горелки окрашивается в карминово-красный цвет. Если пламя приобретает желтый цвет, его рассматривают через синее стекло.

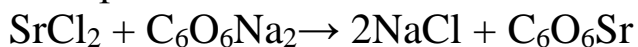
### 2. Действие гипсовой воды.

К 4-5 каплям раствора  $\text{SrCl}_2$  добавляют столько же гипсовой воды. Реакцию выполняют с насыщенным раствором реактива. Наблюдается медленное помутнение раствора. Нагревание ускоряет образование мути.



### 3. Действие родизоната натрия.

На фильтровальную бумагу наносят 1 каплю раствора  $\text{SrCl}_2$  и 1 каплю раствора  $\text{C}_6\text{O}_6\text{Na}_2$ . Появляется красно-бурое окрашивание  $\text{C}_6\text{O}_6\text{Sr}$ , исчезающее при добавлении 1 капли 2н  $\text{HCl}$ . Реакцию проводят в нейтральной среде.



## Характерные реакции катиона $\text{Ca}^{2+}$

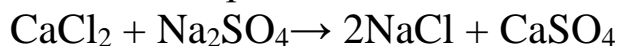
### 1. Проба на окрашивание пламени.

В пламя вносят 1 каплю раствора или несколько кристалликов

$\text{CaCl}_2$  (или др. соли  $\text{Ca}^{2+}$ , смоченной концентрированной  $\text{HCl}$ ). Бесцветное пламя горелки окрашивается в кирпично-красный цвет. Если пламя приобретает желтую окраску, его рассматривают через синее стекло.

## 2. Действие растворимых сульфатов.

В пробирку помещают 3-4 капли раствора  $\text{CaCl}_2$  и добавляют 2-3 капли  $\text{Na}_2\text{SO}_4$ . Выпадает белый кристаллический осадок.



Реакцию можно провести микрокристаллоскопическим способом, смешивая на предметном стекле капли растворов  $\text{CaCl}_2$  и  $\text{Na}_2\text{SO}_4$ . Наблюдают в микроскоп кристаллы, имеющие форму игл (рис. 3). При выполнении реакции следует учитывать сравнительно большую растворимость сульфата кальция в воде, сульфате аммония и понижение растворимости сульфата кальция в этиловом спирте.

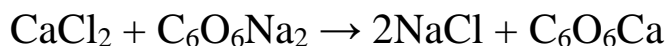


**Рис. 1.3**

*Кристаллы сульфата кальция.*

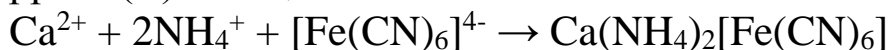
## 3. Действие родизоната натрия.

На фильтровальную бумагу помещают 1 каплю щелочного раствора  $\text{CaCl}_2$ , а затем 1 каплю раствора  $\text{C}_6\text{O}_6\text{Na}_2$ . Образуется пятно фиолетового цвета.



## 4. Действие гексацианоферрата (II) калия.

В пробирку помещают 3-4 капли раствора  $\text{CaCl}_2$ , прибавляют 2-3 капли раствора аммиака и 3-5 капель раствора  $\text{NH}_4\text{Cl}$ . Смесь нагревают до кипения, а затем прибавляют 8-10 капель насыщенного раствора  $\text{K}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6]$ . Выпадает белый кристаллический осадок гексацианоферрата (II) кальция-аммония.



Проведению реакции мешают катионы d-элементов, осаждаемые гексацианоферратами.

## Вопросы для контроля

1. Написать реакции действия группового реагента на катионы третьей группы. Какой ион может остаться в растворе?

2. Написать реакции действия карбоната натрия на катионы

третьей группы.

3. Написать реакцию взаимодействия хлорида бария с бихроматом калия. Для чего реакцию проводят в присутствии ацетата натрия?

4. При действии бихромата калия на нейтральный раствор смеси катионов третьей группы не выпадает жёлтый осадок. Какого иона нет в смеси?

5. При добавлении гипсовой воды к смеси катионов третьей группы осадок не выпадает. Каких ионов нет в смеси?

6. Почему сульфат кальция легко переводится в карбонат, а сульфат бария – очень плохо? Сравнить их произведения растворимости.

7. Почему сульфаты катионов третьей группы не растворяются в уксусной кислоте, а карбонаты растворяются?

8. Можно ли ион стронция открыть в присутствии иона бария? Почему?

9. К раствору после отделения бария бихроматом добавили раствор соды до щелочной среды. Осадок не выпал. Каких ионов нет в растворе?

10. Свойства гидроксидов третьей аналитической группы.

11. Сравнить величины произведений растворимости сульфатов и карбонатов третьей аналитической группы. Указать наименее растворимый осадок.

12. Гидролиз солей катионов третьей группы.

13. Почему при действии на катион  $Ba^{2+}$  бихроматом калия выпадает осадок  $BaCrO_4$ , а не  $BaCr_2O_7$ ?

14. Написать реакции действия хромата калия на ионы кальция и стронция.

### **Работа 1.5. Качественные реакции катионов**

**четвертой аналитической группы ( $Al^{3+}$ ,  $Cr^{3+}$ ,  $Zn^{2+}$ ,  $Sn^{2+}$ ,  $Sn^{4+}$ )**

В четвертую группу катионов входят ионы  $Al^{3+}$ ,  $Cr^{3+}$ ,  $Zn^{2+}$ ,  $Sn^{2+}$  (ионы  $Sn^{4+}$ ,  $As^{3+}$ ,  $As^{5+}$  не рассматриваются). Групповым реагентом является раствор щёлочи, при действии которого образуются типичные амфотерные гидроксиды, растворимые не только в кислотах, но и в избытке щелочей.

*Цель работы:* изучить качественные реакции катионов четвертой аналитической группы.

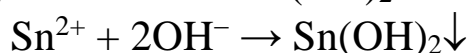
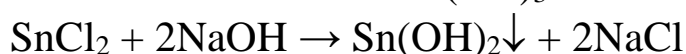
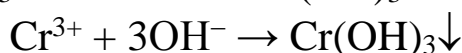
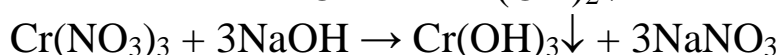
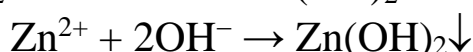
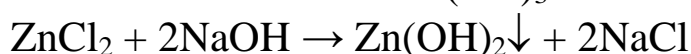
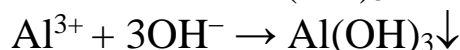
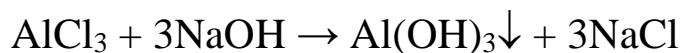
*Приборы и реактивы:* пробирки, штатив, стеклянные палочки, проволока, спиртовка, фильтровальная бумага, плитка, водяная баня, микроскоп, предметные стекла, растворы солей  $\text{Al}^{3+}$ ,  $\text{Cr}^{3+}$ ,  $\text{Zn}^{2+}$ ,  $\text{Sn}^{2+}$ ,  $\text{Sn}^{4+}$ , растворы:  $\text{NaOH}$ ,  $\text{NH}_4\text{OH}$ ,  $\text{H}_2\text{SO}_4$ ,  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  (или  $\text{K}_2\text{CO}_3$ ),  $(\text{NH}_4)_2\text{S}$  или  $\text{H}_2\text{S}$ ,  $\text{HCl}$ ,  $\text{Na}_2\text{HPO}_4$ ,  $2\text{Co}(\text{NO}_3)_2$ , 0,2%-ный спиртовой раствор али-зарина, алюминон, 3%-ный раствор  $\text{H}_2\text{O}_2$ ,  $\text{KMnO}_4$ ,  $(\text{NH}_4)_2\text{S}_2\text{O}_8$ ,  $\text{K}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6]$ , дитизон,  $(\text{NH}_4)_2[\text{Hg}(\text{SCN})_4]$ , универсальная индикаторная бумага.

*Выполнение работы.*

### **Общие реакции катионов $\text{Al}^{3+}$ , $\text{Cr}^{3+}$ , $\text{Zn}^{2+}$ , $\text{Sn}^{2+}$**

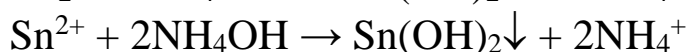
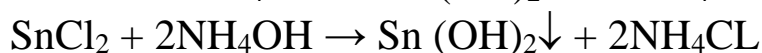
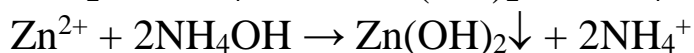
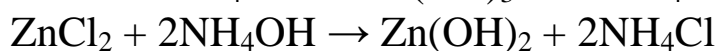
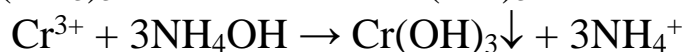
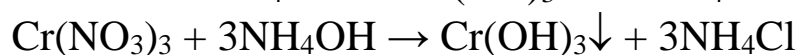
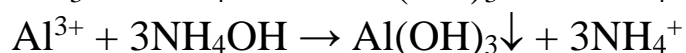
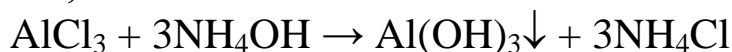
#### **1. Действие группового реагента (гидроксида натрия).**

В пробирки помещают по 3-4 капли растворов солей катионов 4 аналитической группы, к ним прибавляют по 1-2 капли раствора гидроксида натрия. Реактив прибавляют медленно, по каплям. Образуются осадки гидроксидов алюминия, цинка, олова (II) – белый, хрома (III) – серо-зеленый. Исследуют отношение осадков к избытку группового реагента и кислотам.



#### **2. Действие водного раствора аммиака.**

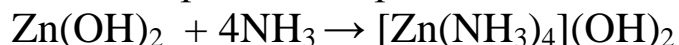
В пробирки помещают по 3-4 капли растворов солей катионов. К ним прибавляют по 1-2 капли раствора аммиака. Реактив приливают медленно, по каплям.



Выпадают осадки гидроксидов алюминия, цинка, олова(II) – бе-

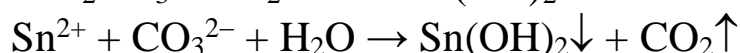
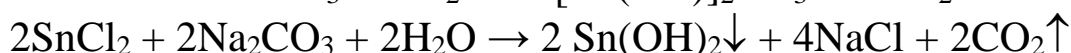
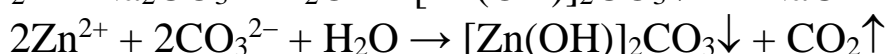
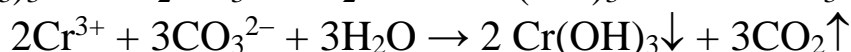
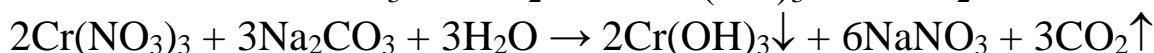
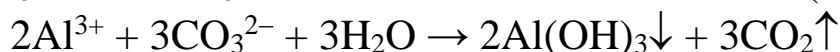
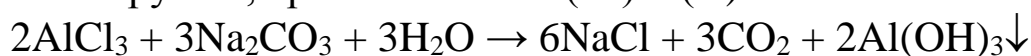
лый, хрома(III) – серо-зеленый (кроме As). Исследуют отношение осадков к избытку реагента, к кислотам и щелочам.

Гидроксид хрома (III) растворяется частично в избытке водного раствора аммиака, а гидроксид цинка – полностью, так как образуется комплексное соединение гидроксид тетрааминцинка:



### 3. Действие карбоната калия или натрия.

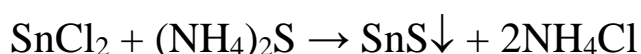
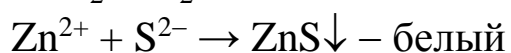
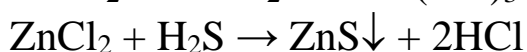
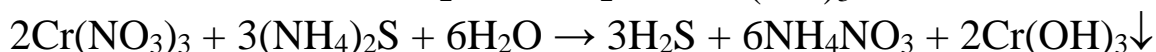
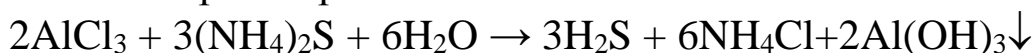
В пробирки помещают по 3-4 капли растворов солей данных катионов и прибавляют по 1-2 капли раствора  $\text{Na}_2\text{CO}_3$ . Выпадают осадки гидроксидов алюминия, хрома (III), олова (II), гидрокарбоната цинка. Для реакции используют соли катионов четвертой аналитической группы, кроме мышьяка (III) и (V).

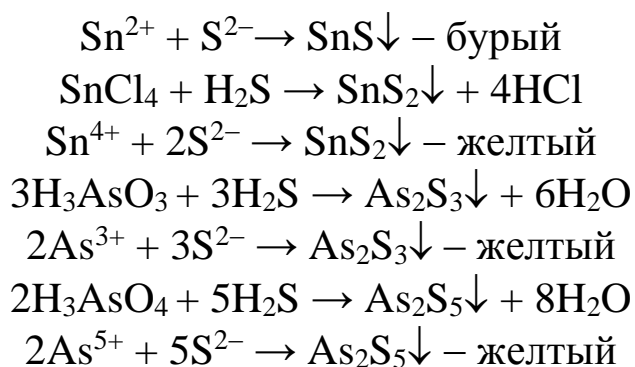


Растворение осадка соединений цинка в кислотах с выделением пузырьков газа свидетельствует о том, что под действием карбоната калия (или натрия) цинк осаждается в виде карбоната.

### 4. Действие сульфида аммония или сероводорода.

В пробирки помещают по 3-4 капли растворов солей данных катионов, прибавляют по 1-2 капли сероводородной воды (свежеприготовленной) для осаждения катионов цинка и олова или раствора  $(\text{NH}_4)_2\text{S}$  для осаждения катионов алюминия, хрома и олова. Выпадают осадки сульфидов цинка – белого цвета, олова (II) – темно-коричневого, олова (IV) – желтого, мышьяка (III) и (V) – желтого цвета различные по растворимости.

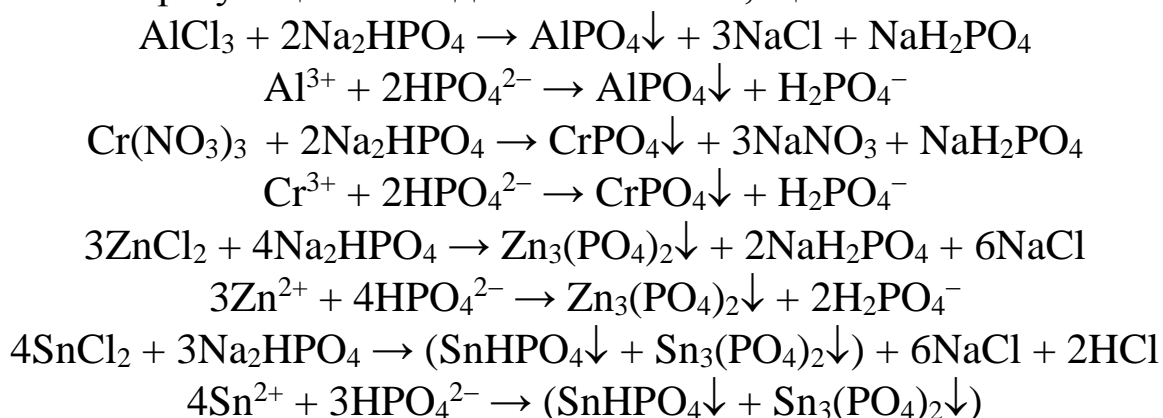




Сульфиды алюминия и хрома не могут существовать в водных растворах вследствие полного гидролитического разложения. Поэтому при действии сульфида аммония на растворы, содержащие ионы алюминия или хрома, образуются осадки не сульфидов, а гидроксидов.

#### 5. Действие гидрофосфата натрия.

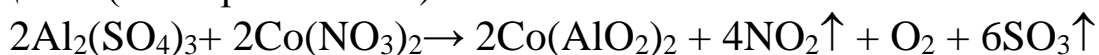
В пробирки помещают по 3-4 капли растворов солей катионов четвёртой группы и по 3-4 капли раствора  $\text{Na}_2\text{HPO}_4$ . Образуются осадки белого цвета, за исключением фосфата хрома. Исследуют растворимость образующихся осадков в кислотах, щелочах и аммиаке.



#### Характерные реакции катиона $\text{Al}^{3+}$

##### 1. Действие нитрата кобальта.

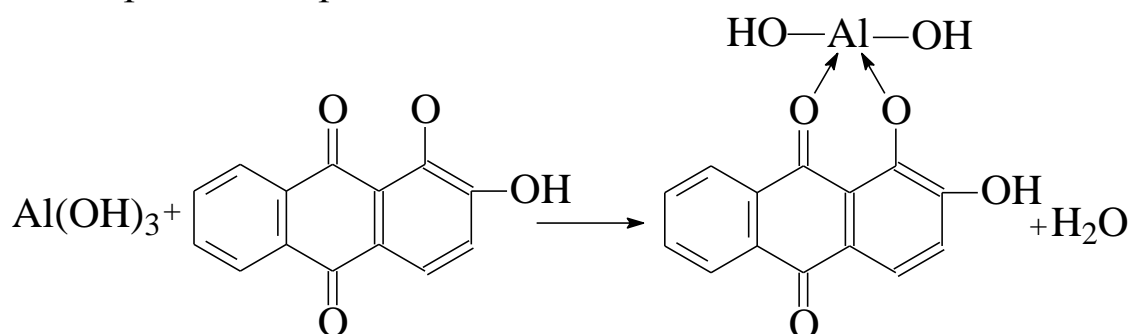
На полоску фильтровальной бумаги помещают последовательно по 1-2 капли растворов соли алюминия и разбавленного раствора нитрата кобальта. Бумагу подсушивают и сжигают в тигле, фиксируют окраску пепла, вызванную образованием  $\text{Co}(\text{AlO}_2)_2$  синего цвета («тенарова синь»).



##### 2. Действие ализарина (1,2-диоксиантрахиноном $\text{C}_{14}\text{H}_6\text{O}_2(\text{OH})_2$ ).

Реакцию выполняют в щелочной среде капельным методом на фильтровальной бумаге. Образуется ализаринат алюминия красного цвета («алюминиевый лак»). Каплю раствора соли алюминия поместите на полоску фильтровальной бумаги, подержите 1-2

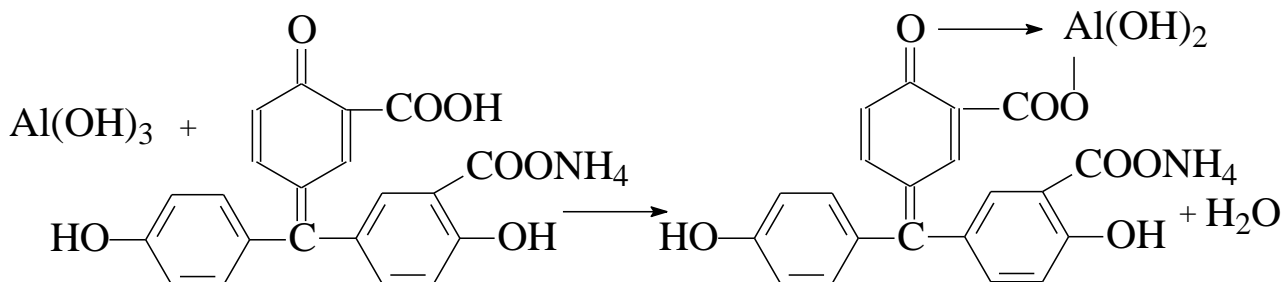
минуты над открытой склянкой с концентрированным раствором аммиака. При этом образуется гидроксид алюминия. На полученное влажное пятно 1 каплю 0,2%-ного спиртового раствора ализарина и снова подержите в парах аммиака.



На фоне фиолетовой окраски ализарина образуется розовое пятно ализарината алюминия. Окраска фона исчезает при высушивании. Мешающие ионы железа (III), хрома (III), цинка, олова, меди, кальция осаждают гексацианоферратом (II) калия (им пропитывают фильтровальную бумагу).

### 3. Действие алюминона.

В пробирку с 3-4 каплям раствора соли алюминия прибавляют 2-3 капли раствора  $\text{CH}_3\text{COOH}$  и 3-5 капель алюминона. Нагревают смесь на кипящей водяной бане, перемешивают, прибавляют 2 н раствора  $\text{NH}_3$  до щелочной реакции (проба лакмусовой или универсальной бумагой) и 2-3 капли раствора  $(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$ . Образуется лак красного цвета. Мешающее действие железа (III) устраняют щелочью, кальция – карбонатом аммония, хрома (III) – аммиаком.

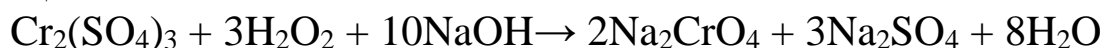


### Характерные реакции катиона $\text{Cr}^{3+}$

#### 1. Действие окислителей:

##### а) окисление пероксидом водорода.

В пробирку с 3-4 каплями раствора соли хрома (III) прибавляют 3-5 капель 2 н раствора  $\text{NaOH}$  и 2-3 капли 3%-ного раствора  $\text{H}_2\text{O}_2$ . Полученную смесь нагревают и наблюдают образование  $\text{CrO}_4^{2-}$  желтого цвета.



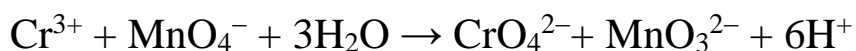
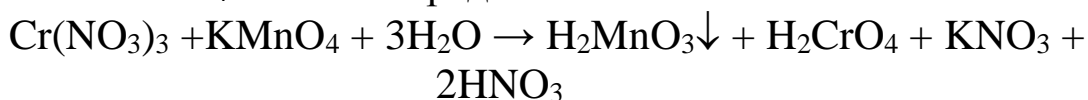




б) окисление перманганатом калия.

В пробирку с 3-4 каплями раствора сульфата или нитрата хрома (III) прибавляют по 1 капле 2 н раствора серной кислоты, раствора  $\text{KMnO}_4$  и нагревают. Образуется хромат-ион желтого цвета. Малиновый цвет исчезает.

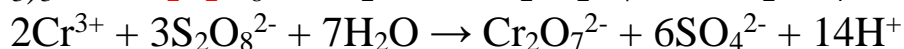
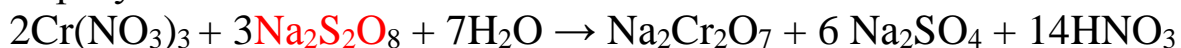
Дихроматы, имеющие оранжевый цвет, образуются при воздействии  $\text{KMnO}_4$  в кислой среде:



в) окисление персульфатом аммония.

В пробирку с 5-6 каплями раствора персульфата аммония прибавляют по 1 капле 2 н растворов серной кислоты и **соли серебра**, в полученную смесь вносят 2-3 капли раствора сульфата или нитрата хрома (III) и нагревают. Происходит изменение окраски.

При окислении  $\text{Cr}^{3+}$  персульфатом аммония  $(\text{NH}_4)_2\text{S}_2\text{O}_8$  в кислой среде образуется  $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$ :

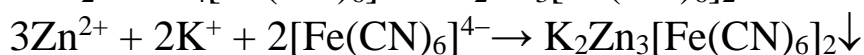
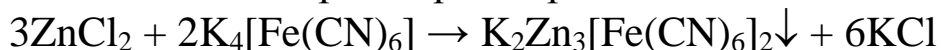


Мешают ионы-восстановители, поэтому нужно добавлять избыток  $(\text{NH}_4)_2\text{S}_2\text{O}_8$ .

### Характерные реакции катиона $\text{Zn}^{2+}$

1. Действие гексацианоферрата (II) калия.

В пробирку помещают 3-4 капли раствора соли цинка и прибавляют столько же капель раствора  $\text{K}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6]$ . Наблюдают образование белого осадка гексацианоферрата (II) калия-цинка. Реакцию проводят в кислой среде при нагревании.

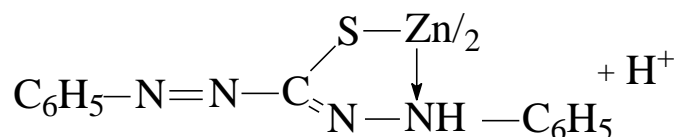
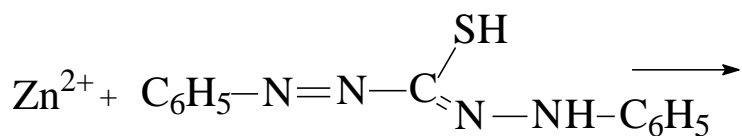


Осадок нерастворим в разбавленной соляной кислоте, но растворим в щелочах. Мешают ионы:  $\text{Ca}^{2+}$ ,  $\text{Cu}^{2+}$ ,  $\text{Cd}^{2+}$ ,  $\text{Fe}^{2+}$ ,  $\text{Fe}^{3+}$ .

2. Действие дитизона (дифенилтиокарбазона).

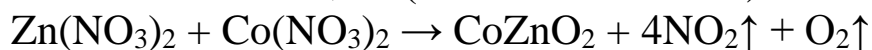
В пробирку помещают 3-4 капли раствора соли цинка, добавляют по каплям раствор  $\text{NaOH}$  до растворения осадка и несколько капель хлороформного раствора дитизона (Dz); смесь встряхивают. Реакцию выполняют в щелочной среде. Наблюдают

красную окраску хлороформного слоя, вызванную экстракцией образовавшегося комплекса  $[\text{Zn}(\text{Dz})_2]$ . Реакции мешают катионы алюминия, хрома (III), меди (II) и др., вступающие в комплексообразование с дитизоном.



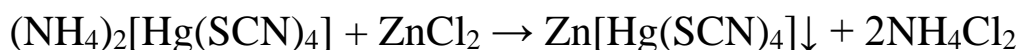
### 3. Действие нитрата кобальта.

Полоску фильтровальной бумаги смачивают растворами  $\text{ZnSO}_4$  и  $\text{Co}(\text{NO}_3)_2$ , подсушивают и сжигают. Зола, содержащая цинкат кобальта, окрашена в зеленый цвет («зелень Ринмана»).

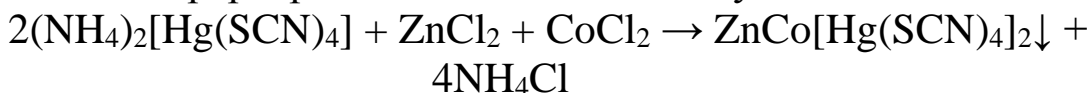


### 4. Действие тетрароданомеркуроата (II) аммония (микрористаллоскопическая реакция).

Реакцию выполняют на предметном стекле. Поместите каплю раствора соли цинка, подкисленного уксусной кислотой, и каплю раствора тетрароданомеркуроата (II) аммония. Кристаллы тетратиоцианогидраргирата цинка – белого цвета, имеют форму крестов. Из разбавленных растворов выпадают кристаллы в форме треугольников и клиньев. Осадок растворим в концентрированных кислотах.



При действии тетратиоцианогидраргирата (II) аммония на раствор очень разбавленной соли кобальта осадок не выпадает. Введение в такой раствор 1-2 капель раствора соли цинка («затравка») приводит к мгновенному образованию смешанных кристаллов тетратиоцианогидраргирата цинка-кобальта голубого цвета.



**Рис. 1.4**

### *Кристаллы $Zn[Hg(SCN)_4]$*

#### **Вопросы для контроля**

1. Написать реакции взаимодействия избытка щёлочи с катионами 4 группы.
2. Написать реакции взаимодействия избытка щёлочи и перекиси водорода с катионами 4 группы.
3. Написать реакции взаимодействия избытка раствора аммиака с катионами 4 группы.
4. Отличается ли действие небольшого количества сильной щёлочи от действия раствора аммиака на ион цинка? Написать уравнения реакций.
5. Отличается ли действие избытка щёлочи от действия раствора аммиака на раствор соли цинка? Написать уравнения реакций.
6. Почему при добавлении раствора соды к соли  $CrCl_3$  выпадает серо-зелёный осадок гидроксида хрома? Написать уравнение реакции.
7. Почему при добавлении раствора соды к соли  $ZnSO_4$ , выпадает осадок основного карбоната  $(ZnOH)_2CO_3$ ? Написать уравнение реакции.
8. Дан бесцветный раствор смеси ионов 4 группы. Какого иона нет в растворе?
9. Какой реакцией можно отделить ион цинка от остальных ионов четвертой группы?
10. При действии щёлочи и перекиси водорода на смесь катионов 4 группы образуется бесцветный раствор. Какого иона нет в смеси?
11. Почему ион алюмината  $AlO_2^{1-}$  надо сначала перевести в ион  $Al^{3+}$  перед его обнаружением алюминомом? Как это делается?
12. Как перевести ион цинката  $ZnO_2^{2-}$  в ион  $Zn^{2+}$ ? Можно ли в щелочном растворе открыть ион цинка известной вам реакцией?
13. Дан щелочной раствор ионов четвертой группы ярко-зелёного цвета. Какие ионы могут быть в этом растворе?
14. Примеры комплексов катионов III группы.
15. Почему при добавлении раствора соды к соли  $AlCl_3$  выпадает белый осадок гидроксида алюминия?

#### **Работа №6. Качественные реакции катионов пятой аналитической группы ( $Mg^{2+}$ , $Mn^{2+}$ , $Fe^{2+}$ , $Fe^{3+}$ , $Sb^{3+}$ , $Bi^{3+}$ )**

*Цель работы:* изучить качественные реакции катионов пятой аналитической группы.

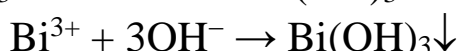
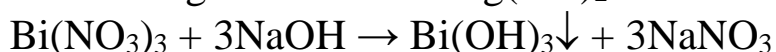
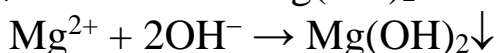
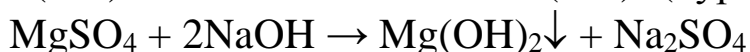
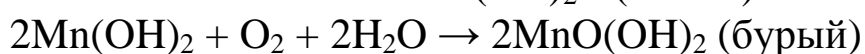
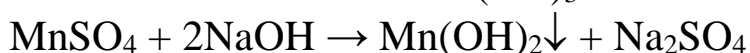
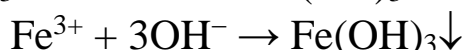
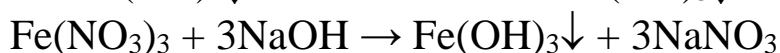
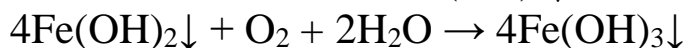
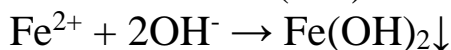
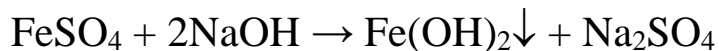
*Приборы и реактивы:* пробирки, штатив, стеклянные палочки, проволока, спиртовка, фильтровальная бумага, плитка, водяная баня, микроскоп, предметные стекла, растворы солей  $\text{Mg}^{2+}$ ,  $\text{Mn}^{2+}$ ,  $\text{Fe}^{2+}$ ,  $\text{Fe}^{3+}$ ,  $\text{Sb}^{3+}$ ,  $\text{Bi}^{3+}$ , растворы:  $\text{NaOH}$ ,  $\text{NH}_4\text{OH}$ ,  $\text{NH}_4\text{Cl}$ ,  $\text{H}_2\text{SO}_4$ ,  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  (или  $\text{K}_2\text{CO}_3$ ),  $\text{H}_2\text{S}$ ,  $\text{HCl}$ ,  $\text{Na}_2\text{HPO}_4$ ,  $\text{K}_3[\text{Fe}(\text{CN})_6]$ , диметилглиоксим,  $\text{K}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6]$ ,  $\text{NH}_4\text{SCN}$ , раствор сульфосалициловой кислоты,  $\text{NH}_4\text{OH}$  конц.,  $\text{PbO}_2$ ,  $\text{HNO}_3$ ,  $(\text{NH}_4)_2\text{S}_2\text{O}_8$ , порошок  $\text{NaBiO}_3$ , 8-оксихинолин,  $\text{SnCl}_2$ , универсальная индикаторная бумага.

*Выполнение работы.*

### **Общие реакции катионов пятой группы**

1. Действие группового реагента – гидроксида натрия.

На 2 капли растворов солей катионов пятой аналитической группы действуют избытком (несколько капель) разбавленного раствора гидроксида натрия. Образуются осадки гидроксидов катионов пятой аналитической группы: железа (II) – белый, постепенно переходящий в зеленый и бурый; железа (III) – бурый; марганца – белый, постепенно переходящий в бурый; магния, висмута, – белые осадки.



Осадки растворяются в кислотах и не растворяются в щелочах.

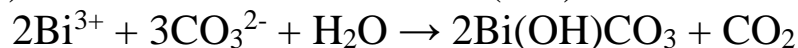
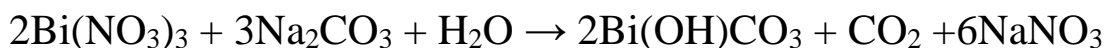
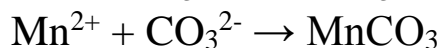
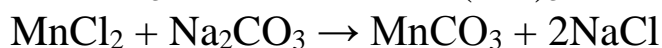
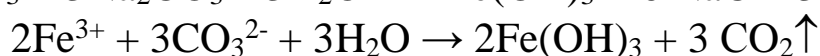
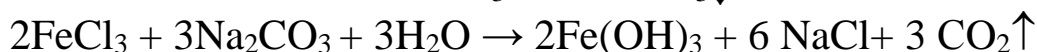
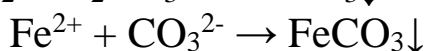
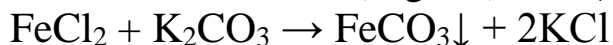
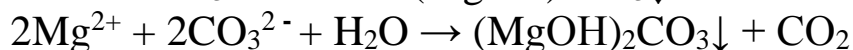
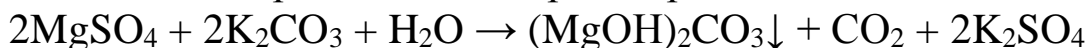
2. Действие водного раствора аммиака.

Гидроксид аммония легко и полно осаждает катионы железа (III), висмута (III) и сурьмы (III), частично катионы железа (II), и марганца (II) и не осаждает катионы магния. В отдельные пробирки внесите по 2 капли растворов солей, содержащих катионы 5 группы,

и добавьте по несколько капель  $\text{NH}_4\text{Cl}$  и  $\text{NH}_4\text{OH}$ . Встряхните. Наблюдайте образование осадков.

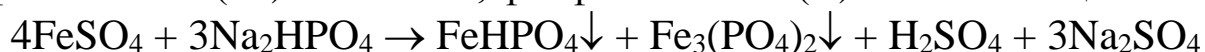
### 3. Действие карбоната натрия или калия.

В ходе реакции образуются осадки белого цвета ( $\text{FeCO}_3$  - зеленый), различные по составу:  $\text{Fe}$  (III) - гидроксид;  $\text{Bi}^{3+}$ ,  $\text{Mg}^{2+}$  - основные соли;  $\text{Fe}^{2+}$ ,  $\text{Mn}^{2+}$  - карбонаты. Все осадки растворимы в кислотах. Основной карбонат магния растворим в солях аммония.

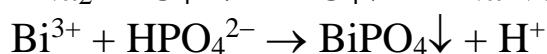
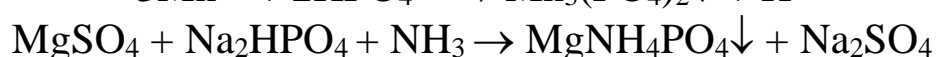
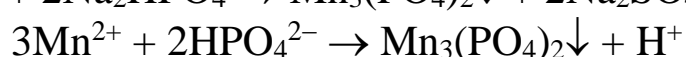
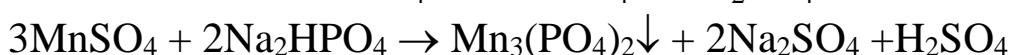
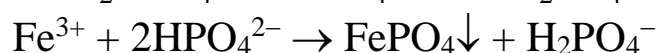
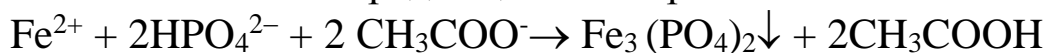


### 4. Действие гидрофосфата натрия.

В пробирки помещают по 3-4 капли растворов солей катионов пятой аналитической группы и добавляют по 3-4 капли раствора  $\text{Na}_2\text{HPO}_4$ . Реакцию с магнием выполняют в слабощелочной среде (аммонийная буферная система), с железом (III) в среде ацетата натрия. Образуется белый кристаллический осадок магний-аммоний фосфата. Осадки фосфатов висмута, марганца – белого цвета, фосфата железа (III) – желтого, фосфата железа (II) – зеленого цвета.

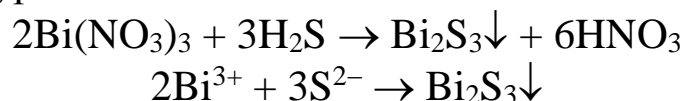


В среде ацетата натрия:



### 5. Действие сероводорода.

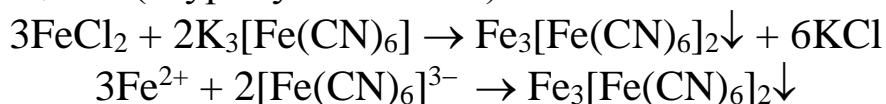
В пробирки помещают по 3-4 капли растворов солей катионов пятой аналитической группы и прибавляют по 1-2 капли сероводородной воды (свежеприготовленной). Реакцию выполняют в солянокислой среде. Катионы железа (II) и (III), магния и марганца в кислой среде осадков не образуют. Образуется осадок сульфида висмута – темно-бурый.



### Характерные реакции катиона $\text{Fe}^{2+}$

1. Действие гексацианоферрата (III) калия.

В пробирку помещают по 3-4 капли раствора соли железа (II), 1-2 капли 2 н  $\text{HCl}$  и по 1-2 капли раствора  $\text{K}_3[\text{Fe}(\text{CN})_6]$ . Выпадает осадок синего цвета (“турнбулева синь”).

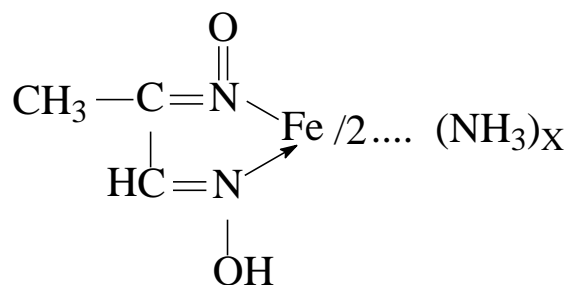


Осадок не растворим в кислотах, но разлагается щелочами.

Реакцию следует проводить при  $\text{pH}=2-3$ , в щелочной среде турнбулева синь разлагается, а в нейтральной мешают многие ионы. Реакции также мешают многие окислители и восстановители. Реакция очень чувствительна.

2. Действие диметилглиоксима (реактива Чугаева).

В пробирку помещают 3-4 капли раствора соли железа (II), прибавляют раствор аммиака до щелочной реакции (проба лакмусовой или универсальной бумажками) и 2-3 капли раствора диметилглиоксима (DAD). Реакцию выполняют в присутствии винной кислоты для связывания в комплекс катионов железа (III) и предупреждения выпадения осадка  $\text{Fe}(\text{OH})_2$ . Образуется растворимое в воде внутрикомплексное соединение красного цвета – диметилглиоксимат железа (II)  $[\text{Fe}(\text{DAD})_2]$ :



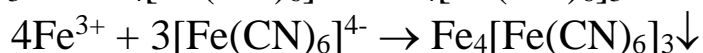
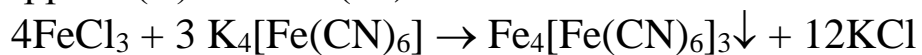
Проведению реакции мешают катионы никеля, образующие с диметилглиоксимом осадок красно-алого цвета.

### Характерные реакции катиона $\text{Fe}^{3+}$

### 1. Действие гексацианоферрата (II) калия.

К 1-2 каплям раствора соли железа (III) добавьте 1-2 капли раствора соляной кислоты и 1-2 капли раствора  $K_4[Fe(CN)_6]$ .

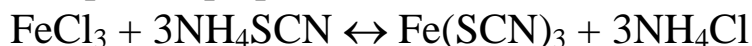
Реакция очень чувствительна. Течению реакции благоприятствует умеренное подкисление раствора. Образуется темно-синий осадок “берлинской лазури” - комплексное соединение гексацианоферрата (II) железа (III).



Осадок растворим в сильноокислой среде и в большом избытке реактива. В щелочной среде в присутствии окислителей осадок “берлинской лазури” разлагается. Реакции мешают окислители и восстановители.

### 2. Действие роданида (тиоцианата) аммония.

Эта реакция позволяет открывать ион  $Fe^{3+}$  в присутствии  $Fe^{2+}$ . Для достижения положительного результата необходим избыток реактива. Образуется роданид железа (III) – раствор кроваво-красного цвета. Интенсивность окраски усиливается при добавлении избытка реактива. К 1-2 каплям раствора соли железа (III) добавьте 2-3 капли воды и 1 каплю 2-3 н раствора роданида аммония.

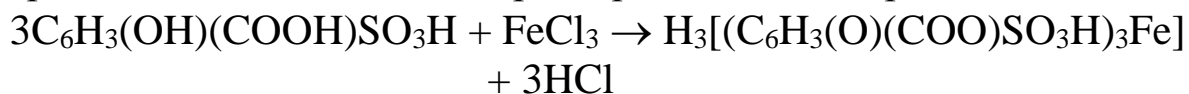


Проведению реакции мешают анионы фосфорной, мышьяковистой и др. кислородсодержащих кислот и фториды, образующие комплексные соединения с ионами железа (III).

### 3. Действие сульфосалициловой кислоты.

При действии сульфосалициловой кислоты в кислой среде ( $pH=2-2,5$ ) образуется комплексный ион  $[Fe(Sal)]^-$  красного цвета; при  $pH=4-8$  образуется ион  $[Fe(Sal)_2]^-$  – бурого цвета, при  $pH=8-11,5$  – образуется ион  $[Fe(Sal)_3]^{3-}$  -желтого цвета.

В пробирку внесите 2 капли раствора соли железа (III), добавьте 3-4 капли сульфосалициловой кислоты и 0,2 мл концентрированного раствора аммиака. Появляется характерная желтая окраска.

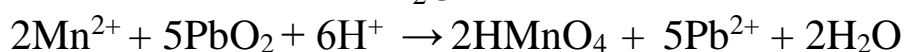
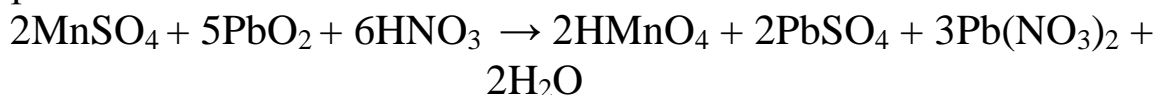


## Характерные реакции катиона $Mn^{2+}$

### 1. Действие окислителей:

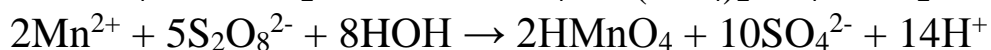
а) окисление оксидом свинца (IV).

В пробирку вносят немного  $\text{PbO}_2$ , прибавляют 1-2 мл раствора  $\text{HNO}_3$ , нагревают до кипения и стеклянной палочкой вносят в смесь раствор нитрата или сульфата марганца (но не хлорида), перемешивают и снова нагревают до кипения. Образование иона  $\text{MnO}_4^-$  контролируется появлением характерной малиновой окраски раствора.



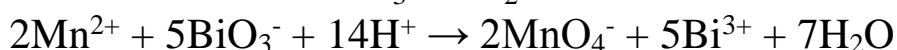
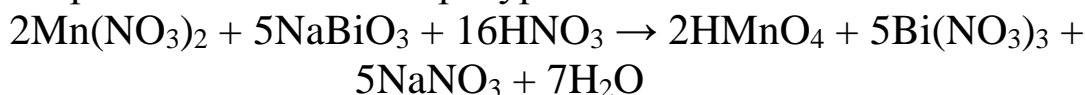
б) окисление персульфатом аммония.

В пробирку помещают ~0,5 мл насыщенного раствора или несколько кристаллов  $(\text{NH}_4)_2\text{S}_2\text{O}_8$ , затем добавляют ~2 мл раствора  $\text{HNO}_3$  и 2-3 капли раствора  $\text{AgNO}_3$  в качестве катализатора. Смесь нагревают до 70-80 °С, вносят раствор соли марганца и наблюдают малиновое окрашивание раствора.



в) Окисление висмутатом натрия.

К 1-2 каплям раствора соли марганца (II) добавьте 5-6 капель азотной кислоты и 5-6 капель воды, после чего на кончике шпателя внесите немного порошка  $\text{NaBiO}_3$ . Не встряхивая, посмотрите на содержимое пробирки. Образуется малиновый след, при встряхивании – малиновое окрашивание всего раствора. Реакция протекает при комнатной температуре.

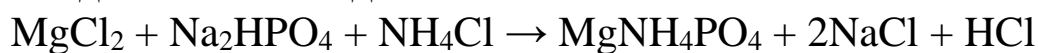


Проведению реакции мешают восстановители.

### **Характерные реакции катиона $\text{Mg}^{2+}$**

1. Действие гидрофосфата натрия.

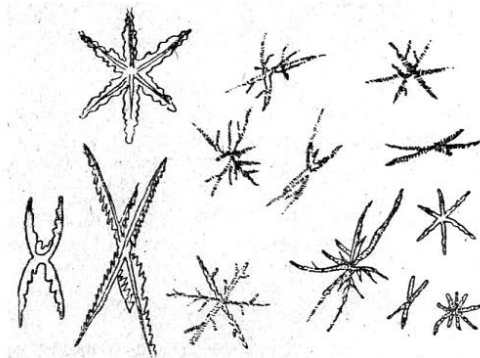
В пробирку вносят 2-3 капли раствора соли магния, прибавляют по 1-2 капли растворов  $\text{NH}_4\text{Cl}$ , аммиака и гидрофосфата натрия ( $\text{pH}=9$ ). Выпадает белый осадок.



Так как  $\text{Na}_2\text{HPO}_4$  – общепроаналитический реактив, то обнаружению магния будут мешать все катионы, кроме катионов первой группы. Поэтому катионы магния следует предварительно отделить от других ионов.



Раствор с осадком поместить на предметное стекло; рассмотреть под микроскопом и сделать вывод. Для получения кристаллов правильной формы необходимо соблюдать условия медленной кристаллизации (рис. 5), а именно: после подкисления раствора соли магния соляной кислотой медленно прибавить  $\text{Na}_2\text{HPO}_4$  и по каплям прибавлять раствор  $\text{NH}_4\text{OH}$  до  $\text{pH} \approx 9$ . Если  $\text{pH} > 10$ , то вместо  $\text{MgNH}_4\text{PO}_4$  выпадет малохарактерный осадок  $\text{Mg}_3(\text{PO}_4)_2$ .

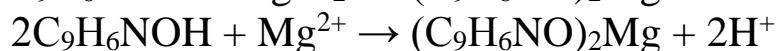
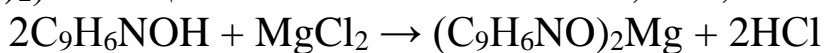


**Рис. 1.5**

*Кристаллы магний-аммоний фосфата.*

## 2. Действие 8-оксихинолина.

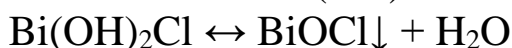
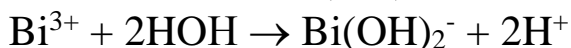
В пробирку помещают 2-3 капли раствора  $\text{MgCl}_2$ , 2 капли раствора  $\text{NH}_3$  и добавляют несколько капель раствора  $\text{NH}_4\text{Cl}$  до растворения осадка  $\text{Mg}(\text{OH})_2$ , образовавшегося под действием аммиака. Затем добавляют 2-3 капли раствора 8-оксихинолина. Образуется желто-зеленый кристаллический осадок оксихинолината магния ( $\text{Mg}(\text{Ox})_2$ ). Реакции мешают катионы  $\text{Ca}^{2+}$ ,  $\text{Sr}^{2+}$ ,  $\text{Ba}^{2+}$ .



## Характерные реакции катиона $\text{Bi}^{3+}$

### 1. Реакция гидролиза.

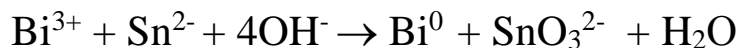
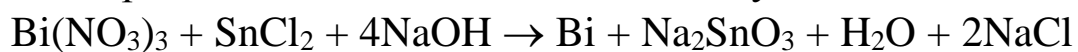
Внесите в пробирку 2-3 капли раствора  $\text{BiCl}_3$ , разбавьте 3-5 кратным объемом дистиллированной воды. Выпадает белый аморфный осадок висмутилхлорида.



Раствор после разбавления следует нагреть, это усиливает гидролиз. Мешают катионы сурьмы (III). Осадок растворим в минеральных кислотах и нерастворим в винной кислоте (отличие от антимонилхлорида).

### 2. Действие восстановителей (хлорида олова (II)).

В пробирку помещают 3-4 капли раствора  $\text{SnCl}_2$ , прибавляют  $\text{NaOH}$  до растворения образующегося осадка  $\text{Sn}(\text{OH})_2$ , а затем 2-3 капли раствора соли висмута. Реакцию выполняют на холоду. Появляется черный осадок металлического висмута в виде венчика.



Среда должна быть щелочной ( $\text{pH} > 10$ ). Восстановление ведут свежеприготовленным раствором станнита без нагревания. Мешают ионы ртути, серебра, меди, золота.

### Вопросы для контроля

1. Какие вещества получаются при добавлении раствора щёлочи к смеси катионов пятой группы? Написать уравнения реакций.
2. Какие вещества получаются при добавлении растворов щёлочи и перекиси водорода к смеси катионов 5 группы? Написать уравнения реакций.
3. Раствор смеси катионов пятой группы бесцветен. Какие ионы могут присутствовать в данной смеси?
4. При смешивании одинаковых объёмов растворов солей пятой группы катионов выпадает белый осадок. Присутствие какого иона можно предположить? Написать уравнение реакции происходящего процесса.
5. Раствор смеси катионов 5 группы имеет сильноокислую реакцию. За счёт какого процесса это происходит? О наличии каких ионов в смеси это говорит?
6. При добавлении к смеси катионов 5 группы группового реагента (раствора аммиака) выпал осадок белого цвета. Каких ионов не может быть в смеси?
7. Можно ли открыть ион двухвалентного железа после обработки смеси катионов 5 группы растворами щёлочи и перекиси водорода, а затем растворения полученного осадка в азотной кислоте?
8. Почему гидроксид магния растворяется в аммиачной буферной смеси? Написать уравнение реакции.
9. Почему ион магния нельзя открыть в присутствии других катионов пятой группы?
10. Почему перед отделением иона магния аммиачной буферной смесью смесь катионов надо окислить перекисью водорода?
11. Какие ионы пятой группы можно открыть дробным мето-

дом? Какие осложнения могут при этом быть?

12. При добавлении щёлочи к одному из ионов пятой группы сначала выпадает светлый осадок. Затем он постепенно буреет. Какой это ион? Напишите уравнения происходящих реакций.

13. При добавлении к раствору соли двухвалентного железа щёлочи выпадает осадок грязно-зелёного цвета, а не белого, как описано в книге. Объясните это явление.

15. К смеси ионов пятой группы добавили раствор щёлочи и перекиси водорода – выпал осадок белого цвета. Какие ионы могут присутствовать в данной смеси?

16. Способы открытия катиона висмута (III).

### **Работа 1.7. Качественные реакции катионов шестой аналитической группы ( $\text{Cu}^{2+}$ , $\text{Cd}^{2+}$ , $\text{Ni}^{2+}$ , $\text{Co}^{2+}$ , $\text{Hg}^{2+}$ )**

*Цель работы:* изучить качественные реакции катионов шестой аналитической группы.

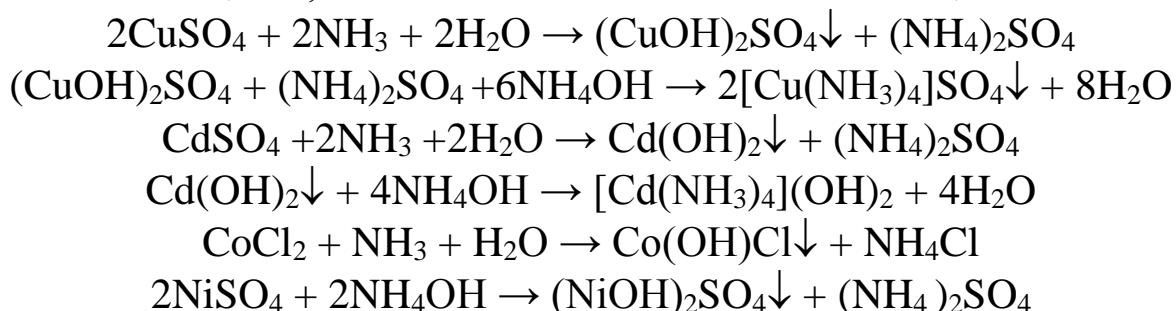
*Приборы и реактивы:* пробирки, штатив, стеклянные палочки, проволока, спиртовка, фильтровальная бумага, плитка, водяная баня, микроскоп, предметные стекла, растворы солей  $\text{Cu}^{2+}$ ,  $\text{Cd}^{2+}$ ,  $\text{Ni}^{2+}$ ,  $\text{Co}^{2+}$ ,  $\text{Hg}^{2+}$ , реактивы:  $\text{NH}_4\text{OH}$ ,  $\text{NH}_4\text{OH}$  конц.,  $\text{NaOH}$ ,  $\text{Na}_2\text{HPO}_4$ ,  $\text{K}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6]$ ,  $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ ,  $\text{Al}$  ( $\text{Fe}$ ,  $\text{Zn}$ ),  $\text{HCl}$  конц.,  $\text{KI}$ , глицерин,  $\text{Na}_2\text{S}$ , раствор диметилглиоксима, хлорная вода (или бромная вода), изоамиловый спирт или смесь изоамилового спирта с диэтиловым эфиром,  $\text{NH}_4\text{SCN}$ ,  $(\text{NH}_4)_2[\text{Hg}(\text{SCN})_4]$ ,  $\text{ZnSO}_4$ ,  $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2$ ,  $\text{KNO}_2$ ,  $\text{CH}_3\text{COOH}$ , универсальная индикаторная бумага.

*Выполнение работы.*

#### **Общие реакции катионов шестой группы**

1. Действие группового реагента водного раствора аммиака.

На растворы солей катионов шестой аналитической группы действуют раствором аммиака (в отдельных пробирках). Образуются осадки: основная соль меди – голубовато-зеленого цвета; гидроксид кадмия – белого цвета; основная соль кобальта – синего цвета.

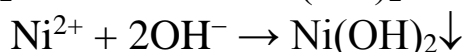
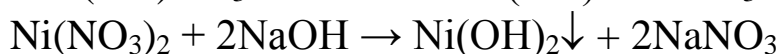
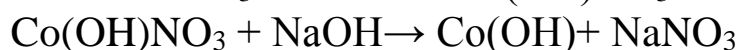
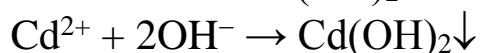
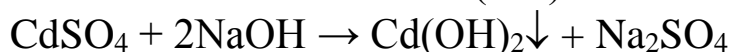
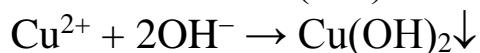
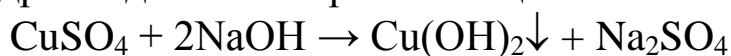




Исследуют отношение осадков к избытку группового реагента. В каждую пробирку добавьте 5-6 капель концентрированного раствора аммиака. Образуются растворимые комплексные аммиакаты: меди – синего, кадмия – бесцветный, никеля – синего-красного, кобальта – желтого цвета.

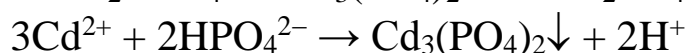
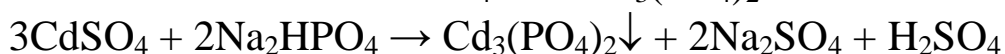
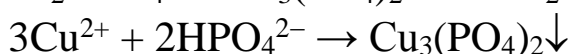
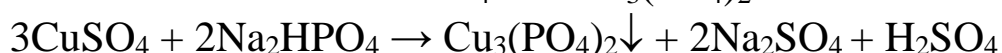
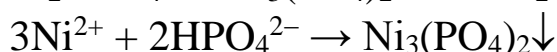
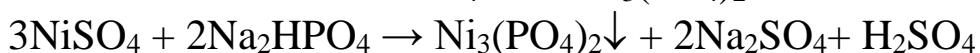
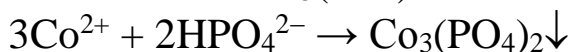
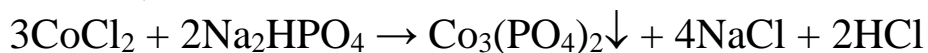
## 2. Действие гидроксидов щелочных металлов.

Реакцию выполняют аналогично первой. Выпадают осадки различные по цвету и составу. Гидроксид меди – голубого цвета, кадмий – белого цвета, никеля – зеленого цвета, основная соль кобальта – синего цвета в избытке NaOH и при нагревании переходящая в гидроксид кобальта розового цвета.



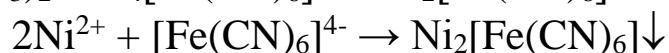
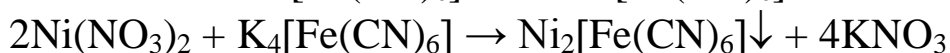
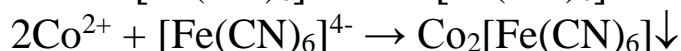
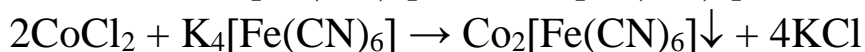
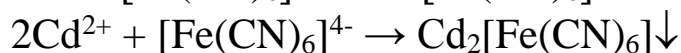
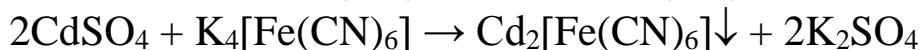
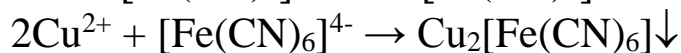
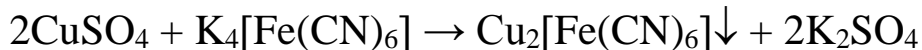
## 3. Действие гидрофосфата натрия.

На растворы солей катионов шестой аналитической группы действуют раствором гидрофосфата натрия. Выпадают осадки гидрофосфатов катионов шестой аналитической группы: меди – голубой, кадмия – белый и фосфаты: никеля – зеленый, кобальта – фиолетовый. Исследуют растворимость осадков в кислотах, щелочах и водном растворе аммиака. Осадки растворимы в кислотах, аммиаке и нерастворимы в щелочах.



#### 4. Действие гексоцианоферрата (II) калия.

На растворимые соли катионов шестой аналитической группы действуют раствором гексоцианоферрата (II) калия. Образуются осадки ферроцианидов: меди – красно-бурый, кадмия – белый, кобальта – зеленый, никеля – желто-зеленый.

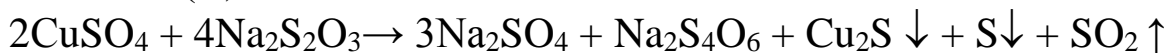


Исследуют растворимость осадков в кислотах, щелочах и водном растворе аммиака.

#### Характерные реакции катиона $\text{Cu}^{2+}$

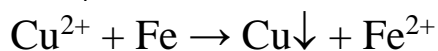
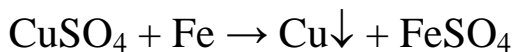
##### 1. Действие тиосульфата натрия.

В пробирку помещают 3-4 капли раствора соли меди, добавляют 1-2 капли разбавленного раствора  $\text{H}_2\text{SO}_4$  и 2-3 кристаллика  $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ . Содержимое пробирки нагревают до образования черного осадка сульфида меди (II).



##### 2. Восстановление меди (II) до металлической меди.

В пробирку с подкисленным раствором соли меди (II) погружают кусочек металлического алюминия (цинка, железа). Постепенно поверхность металла покрывается красным слоем металлической меди.



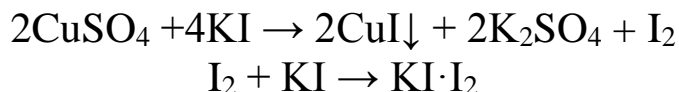
##### 3. Проба на окрашивание пламени.

Платиновую (нихромовую) петлю опускают в концентрированную  $\text{HCl}$ , а затем захватывают ею несколько кристалликов соли меди и вносят в пламя. Бесцветное пламя горелки окрашивается в зеленый цвет.

##### 4. Действие иодида калия.

К 2-3 каплям раствора сульфата меди добавьте 1-2 капли раствора серной кислоты и 4-6 капель раствора  $\text{KI}$ . Появляется белый осадок  $\text{CuI}$ , а раствор постепенно буреет в результате образования

йода.



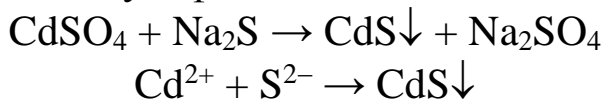
#### 5. Действие глицерина.

К 2-3 каплям раствора соли меди (II) добавьте 5-6 капель разбавленного водой (1:1) глицерина. Затем по каплям внесите 30%-ный раствор едкого натра до щелочной среды. Раствор приобретает интенсивно-синюю окраску глицерата меди.

#### Характерные реакции катиона $\text{Cd}^{2+}$

##### 1. Действие сульфида натрия или сероводорода.

В пробирку вносят 2-3 капли раствора сульфата кадмия, прибавляют 2-3 капли раствора сульфида натрия  $\text{Na}_2\text{S}$ . Выпадает желто-коричневый осадок сульфида кадмия  $\text{CdS}$ .



Исследуют растворимость осадка в щелочи, азотной, соляной кислоте, в насыщенном растворе  $\text{NaCl}$ . Осадок нерастворим в разбавленных кислотах, но растворим в концентрированной соляной кислоте.



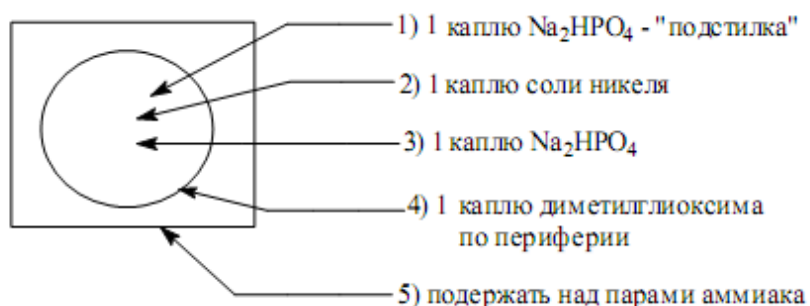
#### Характерные реакции катиона $\text{Ni}^{2+}$

##### 1. Действие диметилглиоксима (реактива Чугаева).

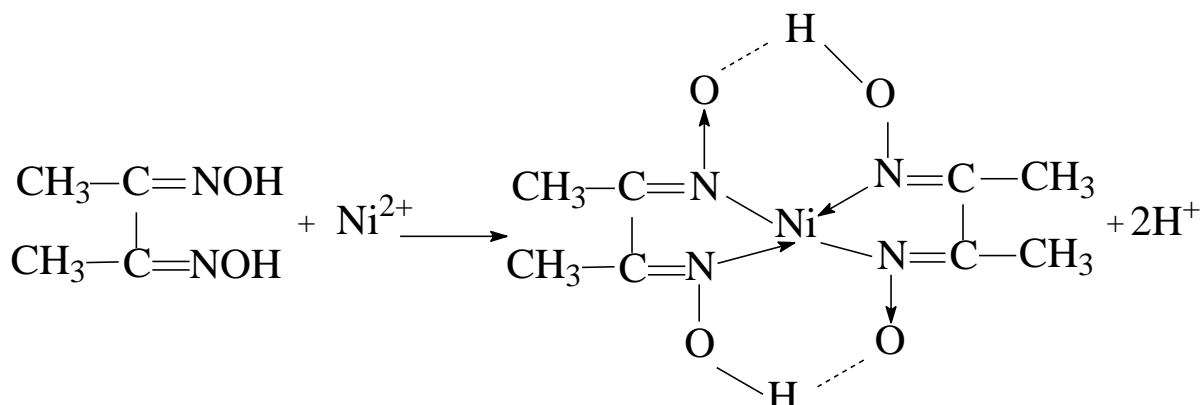
Реакцию проводят при pH 5-10.

а) Выполнение реакции капельным методом: на фильтровальную бумагу наносят каплю раствора гидрофосфата натрия, каплю раствора соли никеля и снова каплю раствора гидрофосфата натрия. Влажное пятно по периферии обрабатывают с помощью капилляра раствором диметилглиоксима и парами аммиака. Образуется розовое кольцо.

Выполнение реакции: В центр фильтровальной бумаги помещают:



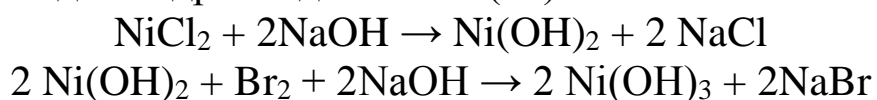
б) В пробирку вносят 3-4 капли раствора соли никеля, прибавляют 3-4 капли концентрированного раствора аммиака  $\text{NH}_3$  и 1 каплю раствора диметилглиоксима. Раствор окрашивается в розовый цвет, а затем выпадает ало-красный кристаллический осадок диметилглиоксимата никеля.



Проведению реакции мешают ионы  $\text{Fe}^{2+}$  образующие с диметилглиоксимом в присутствии аммиака растворимую комплексную соль красного цвета. В этом случае предварительно ионы  $\text{Fe}^{2+}$  необходимо окислить действием концентрированной азотной кислоты до ионов  $\text{Fe}^{3+}$ , затем прибавить к раствору винную кислоту в кристаллах, аммиак до запаха и затем реактив Чугаева.

## 2. Действие щелочи и хлорной воды.

К 2-3 каплям раствора соли никеля (II) добавьте 4-5 капель раствора едкого натра. К выпавшему зеленому осадку добавьте 4-5 капель хлорной воды (или бромной воды) и нагрейте. Образуется черно-бурый осадок гидроксида никеля (III):



Осаждение  $\text{Ni(OH)}_2$  и его окисление проводят при нагревании в избытке щелочи. Реакции мешают ионы марганца, кобальта и железа, поэтому их нужно предварительно удалить.

## Характерные реакции катиона $\text{Co}^{2+}$

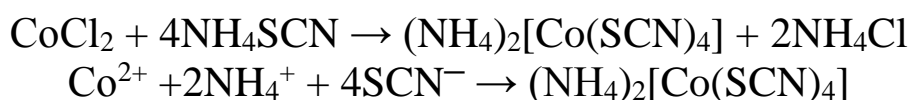
### 1. Действие роданида аммония.

Реакцию выполняют в присутствии амилового спирта или в смеси его с эфиром. Слой амилового спирта окрашивается в сине-голубой цвет. Требуется избыток реактива.

а) Выполнение реакции капельным методом: на фильтровальную бумагу наносят раствор роданида аммония, каплю исследуемого раствора, выдерживают в парах аммиака и подсушивают. Периферическая часть пятна окрашивается в синий

цвет. Мешает проведению реакции ион  $\text{Fe}^{3+}$ , образующий комплексы красного цвета. Необходима предварительная маскировка добавлением щавелевой кислоты или фторидом Na.

б) Выполнение реакции пробирочным методом: в пробирку вносят 2-3 капли раствора соли кобальта, прибавляют 8-10 капель насыщенного раствора роданида аммония (или несколько кристаллов этих солей), 5-6 капель органического растворителя (изоамиловый спирт или смесь изоамилового спирта с диэтиловым эфиром) и встряхивают смесь. Верхний слой органической фазы окрашивается в синий цвет.

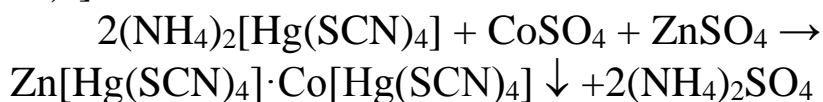


Обнаружению кобальта этой реакцией мешают ионы  $\text{Fe}^{3+}$ ,  $\text{Bi}^{3+}$ ,  $\text{Cu}^{2+}$ . В их присутствии кобальт лучше обнаруживать капельной реакцией.

#### 2. Действие тетрароданомеркурата (II) аммония.

При использовании разбавленных растворов солей кобальта реакцию проводят в присутствии ионов цинка (затравка). Образуются смешанные кристаллы голубого цвета двойной соли кобальт-цинктетрароданогидрат (II).

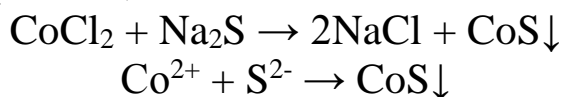
В пробирку вносят 4-5 капель раствора соли кобальта, прибавляют каплю раствора соли цинка и 3-4 капли раствора  $(\text{NH}_4)_2[\text{Hg}(\text{SCN})_4]$ .



Реакцию следует проводить при  $\text{pH} < 7$ . Мешают ионы железа (III), их маскируют фторидом натрия. Ионы меди (II) и никеля (II) мешают определению кобальта этим способом, их необходимо предварительно удалить.

#### 3. Действие сульфида натрия.

В пробирку вносят 2-3 капли раствора соли кобальта (II) и прибавляют 2-3 капли раствора сульфида натрия. Выпадает осадок сульфида кобальта черного цвета.



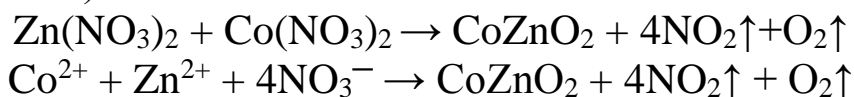
Реакция невозможна в сильноокислой среде.

#### 4. Действие нитрата цинка.

Фильтровальную бумагу, смоченную растворами нитратов цинка и кобальта, подсушивают и озоляют (поместив её в



фарфоровый тигель). Зола цинката кобальта окрашена в зеленый цвет («зелень Ринмана»).



5. Действие нитрита калия.

К 2 каплям соли кобальта (II) добавьте 2 капли 2 н раствора уксусной кислоты и 4-5 капель 6 н раствора  $\text{KNO}_2$ . Для ускорения реакции потрите стеклянной палочкой о стенки пробирки. Появляется желтый осадок.



В щелочной среде ионы кобальта (III) осаждаются в виде бурого осадка гидроксида  $\text{Co}(\text{OH})_3$ , поэтому в растворе  $\text{pH} < 7$ . Окислители и восстановители, реагирующие с  $\text{NO}_2^-$ , должны отсутствовать.

### Вопросы для контроля

1. Написать уравнения реакций, происходящих при добавлении раствора щёлочи к смеси катионов шестой группы.

2. Какие вещества получатся, если к смеси катионов шестой группы прибавить небольшое количество аммиака? Написать уравнения реакций.

3. Какие вещества получают при добавлении избытка аммиака к смеси катионов шестой группы?

4. Написать уравнения реакций, происходящих при добавлении растворов щёлочи и перекиси водорода.

5. Напишите уравнения реакций ионов 6 группы с эквивалентным количеством и избытком раствора аммиака.

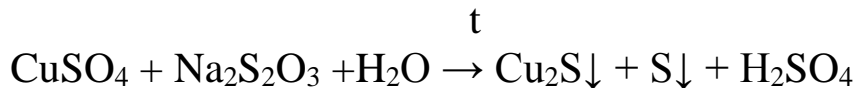
6. При действии на смесь катионов шестой группы избытка аммиака образуется сине-фиолетовый раствор. Какой ион присутствует в смеси? Напишите уравнение реакции.

7. При действии щёлочи на смесь катионов шестой группы выпал осадок голубого цвета. Какие ионы могут быть в смеси, если при нагревании осадок: а) чернеет; б) розовеет? Напишите уравнения реакций.

8. Напишите реакцию растворения основного карбоната никеля в избытке раствора аммиака.

9. Каких катионов шестой группы нет в растворе, если при добавлении тиосульфата натрия к кислому раствору и нагревании не образуется чёрного осадка?

10. Подберите коэффициенты:



11. Какой осадок выпадает при добавлении раствора соды к соли меди? Напишите уравнение реакции. Дайте объяснение.

12. Объясните, почему раствор смеси катионов шестой группы имеет кислую реакцию? Напишите уравнения реакций.

13. Какая реакция происходит при открытии иона никеля диметилглиоксимом? Почему нужна щелочная среда?

14. Напишите реакции взаимодействия иона кобальта с перекисью водорода в щелочной среде и растворения получившегося осадка в соляной кислоте.

15. Напишите реакцию, позволяющую открыть и замаскировать ион меди (II).

### 1.5. Классификация анионов.

Известно много классификаций анионов, но каждая имеет преимущества и недостатки.

Например, есть классификация анионов по их окислительно-восстановительным свойствам: анионы-окислители, анионы-восстановители, индифферентные анионы. Известна классификация анионов по действию катиона  $\text{Ba}^{2+}$ : анионы, образующие осадок с катионом бария, и анионы, не образующие осадка с катионом бария.

Наша программа рассматривает классификацию анионов, которая основана на различной растворимости солей серебра, бария соответствующих анионов. Классификация анионов, рассматриваемых в данном курсе, представлена в таблице 3.

**Групповым реагентом** на I аналитическую группу анионов, в которую входят анионы  $\text{SO}_4^{2-}$ ,  $\text{CO}_3^{2-}$ ,  $\text{PO}_4^{3-}$ ,  $\text{SiO}_3^{2-}$ , является соль бария ( $\text{BaCl}_2$  или  $\text{Ba}(\text{CH}_3\text{COO})_2$ ). Катион  $\text{Ba}^{2+}$  с анионами I группы образует осадки белого цвета состава:  $\text{BaSO}_4$ ,  $\text{BaCO}_3$ ,  $\text{Ba}_3(\text{PO}_4)_2$ ,  $\text{BaSiO}_3$ . Если проводить действие катионом  $\text{Ba}^{2+}$  в нейтральной среде, то образуются осадки всех анионов I группы. Если проводить эту реакцию в кислой среде, то выпадет осадок только  $\text{BaSO}_4$ , который не растворяется в кислотах. Осадки  $\text{BaCO}_3$ ,  $\text{Ba}_3(\text{PO}_4)_2$  растворяются в кислотах  $\text{HCl}$ ,  $\text{HNO}_3$ ,  $\text{CH}_3\text{COOH}$ . Осадок  $\text{BaSiO}_3$  разлагается кислотой до  $\text{H}_2\text{SiO}_3$  в виде геля.

**Групповым реагентом** на II аналитическую группу анионов

( $\text{Cl}^-$ ,  $\text{Br}^-$ ,  $\text{I}^-$ ,  $\text{S}^{2-}$ ) является  $\text{AgNO}_3$  в присутствии  $\text{HNO}_3$ . Образуются осадки  $\text{AgCl}$  - белого цвета,  $\text{Ag}_2\text{S}$  - черного цвета. Осадок  $\text{AgCl}$  не растворяется в кислотах, но растворим в концентрированном растворе аммиака с образованием бесцветного раствора комплексного соединения  $[\text{Ag}(\text{NH}_3)_2]\text{Cl}$ . Осадок  $\text{Ag}_2\text{S}$  не растворяется в аммиаке и холодной  $\text{HNO}_3$ , но растворяется в горячей  $\text{HNO}_3$ .

При действии  $\text{AgNO}_3$  в нейтральной среде анионы I группы могут образовать белые осадки  $\text{Ag}_2\text{SO}_4$ ,  $\text{Ag}_2\text{CO}_3$ , желтые осадки  $\text{Ag}_3\text{PO}_4$ ,  $\text{Ag}_2\text{SiO}_3$ . Осадок  $\text{Ag}_2\text{SO}_4$  выпадает из концентрированных растворов и растворяется в воде при разбавлении. Осадки карбоната, фосфата, силиката серебра растворяются в аммиаке, в азотной кислоте.  $\text{Ag}_2\text{SiO}_3$  разлагается минеральной кислотой до  $\text{H}_2\text{SiO}_3$ .

При действии  $\text{AgNO}_3$  в кислой среде анионы I аналитической группы не образуют осадка.

Редкие анионы  $\text{VO}_3^-$ ,  $\text{MoO}_4^{2-}$ ,  $\text{WO}_4^{2-}$  могут образовать осадки с катионами  $\text{Ag}^+$ ,  $\text{Ba}^{2+}$  состава  $\text{Ag}_2\text{MoO}_4$  (белый),  $\text{Ag}_2\text{WO}_4$  (белый),  $\text{AgVO}_3$  (желтый), белого цвета осадки  $\text{BaMoO}_4$ ,  $\text{BaWO}_4$ ,  $\text{Ba}(\text{VO}_3)_2$ . Молибдаты растворяются в щелочах, кислотах. Вольфраматы растворяются в щелочах и не растворяются в кислотах.

Анионы, как правило, открывают дробным методом в отдельных порциях раствора. Имеются реагенты, которые осаждают или действуют определенным образом на некоторые группы анионов (табл. 3).

Таблица 3

Аналитическая классификация анионов

Группа	Анионы	Групповой реагент	Характеристика группы
I	$\text{SO}_4^{2-}$ , $\text{SO}_3^{2-}$ , $\text{CO}_3^{2-}$ , $\text{PO}_4^{3-}$ , $\text{SiO}_3^{2-}$ , $\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$ , $\text{C}_2\text{O}_4^{2-}$	Раствор $\text{BaCl}_2$ в нейтральной или слабощелочной среде	Соли бария практически не растворимы в воде
II	$\text{Cl}^-$ , $\text{Br}^-$ , $\text{I}^-$ , $\text{S}^{2-}$	Раствор $\text{AgNO}_3$ в присутствии $\text{HNO}_3$	Соли серебра практически не растворимы в воде и азотной кислоте
III	$\text{NO}_3^-$ , $\text{NO}_2^-$ , $\text{CH}_3\text{COO}^-$	Группового реагента нет	Соли бария и серебра хорошо растворимы в воде

## Работа 1.10. Качественные реакции анионов

*Цель работы:* изучить качественные реакции анионов.

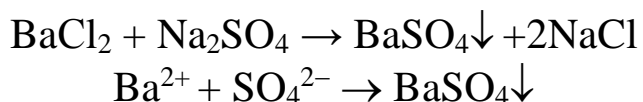
*Приборы и реактивы:* пробирки, штатив, стеклянные палочки, проволока, спиртовка, фильтровальная бумага, плитка, водяная баня, газоотводные трубки, растворы солей  $\text{SO}_4^{2-}$ ,  $\text{SO}_3^{2-}$ ,  $\text{CO}_3^{2-}$ ,  $\text{PO}_4^{3-}$ ,  $\text{SiO}_3^{2-}$ ,  $\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$ ,  $\text{C}_2\text{O}_4^{2-}$ ,  $\text{Cl}^-$ ,  $\text{Br}^-$ ,  $\text{I}^-$ ,  $\text{S}^{2-}$ ,  $\text{NO}_3^-$ ,  $\text{NO}_2^-$ ,  $\text{CH}_3\text{COO}^-$ , реактивы:  $\text{BaCl}_2$ ,  $\text{AgNO}_3$ ,  $\text{PbCl}_2$ ,  $\text{HCl}$ ,  $\text{KMnO}_4$ ,  $\text{I}_2$ , металлический цинк, растворы фуксина или малахитового зелёного,  $\text{Na}_2[\text{Fe}(\text{CN})_5\text{NO}]$ ,  $\text{FeCl}_3$ ,  $\text{MgSO}_4$ ,  $\text{NH}_3$ ,  $\text{CaCl}_2$ , магнезиальная смесь,  $\text{Na}_2\text{C}_2\text{O}_4$ ,  $\text{H}_2\text{SO}_4$ ,  $\text{H}_2\text{SO}_4$  конц,  $\text{PbO}_2$ ,  $\text{MnO}_2$ ,  $\text{KClO}_3$ ,  $\text{NH}_4\text{Cl}$ ,  $(\text{NH}_4)_2\text{MoO}_4$ ,  $\text{HNO}_3$ , хлорамин, хлорная вода, раствор фуксинсернистой кислоты,  $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$ ,  $\text{CH}_3\text{COO})_2\text{Pb}$ , этиловый спирт, дифениламин, металлическая медь, реактив Грисса-Илошвая (смесь сульфаниловой кислоты с 1-нафтиламином), раствора крахмала, универсальная индикаторная бумага, йодокрахмальная бумага.

*Выполнение работы.*

### Общие реакции анионов первой аналитической группы

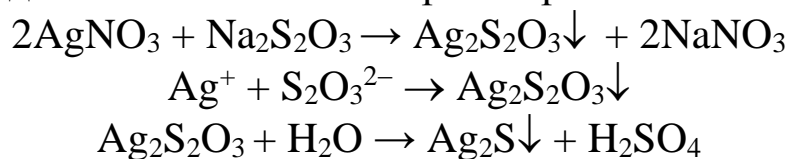
#### 1. Действие группового реагента – хлорида бария.

Реакции хлорида бария с анионами первой аналитической группы проводят в нейтральной или слабощелочной среде. Контроль pH среды осуществляют с помощью универсальной индикаторной бумажки. Образуются белые кристаллические осадки. Исследуют отношение осадков к кислотам. Осадки растворимы в кислотах кроме сульфата бария.

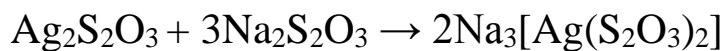


#### 2. Действие нитрата серебра.

При выполнении реакций среда должна быть нейтральной или слабощелочной. Для получения осадка сульфата серебра должна быть достаточно высока концентрация сульфат-ионов. Выпадают осадки: фосфата серебра – желтый, оксалата – белый, тиосульфата – белый, постепенно темнеющий. Исследуют осадки по отношению к азотной кислоте. Все осадки в азотной кислоте растворяются.



При избытке тиосульфатов осадок растворяется с образованием комплексной соли:

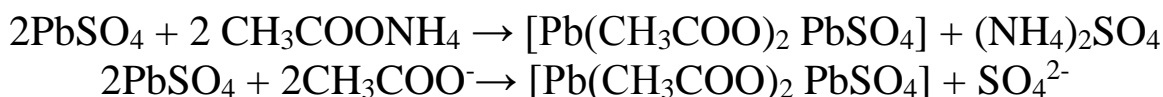
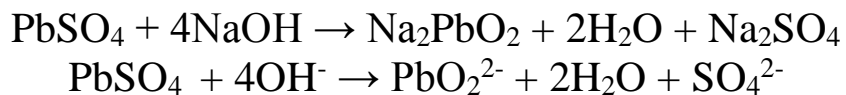
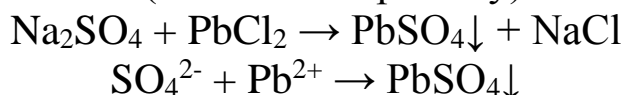


## **Характерные реакции аниона $\text{SO}_4^{2-}$**

### **1. Действие солей свинца.**

В пробирку вносят 3-4 капли раствора  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  и прибавляют 2-3 капли раствора  $\text{PbCl}_2$ . Для проведения реакции используют растворимые соли свинца. Исследуют растворимость осадка в кислотах, щелочах и в ацетате аммония.

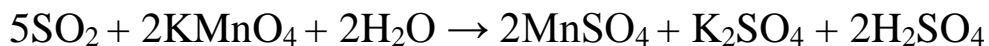
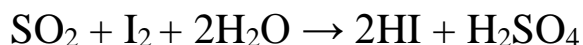
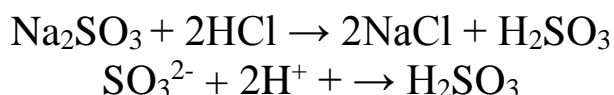
Выпадает белый кристаллический осадок сульфата свинца, растворимый при нагревании в концентрированной серной кислоте, щелочах и ацетате аммония (объясните причину).



## **Характерные реакции аниона $\text{SO}_3^{2-}$**

### **1. Действие минеральных кислот.**

На растворимую соль сульфит-иона действуют раствором серной кислоты. В пробирку вносят 5-6 капель раствора сульфита натрия, прибавляют столько же капель  $\text{HCl}$  и сразу же закрывают пробирку пробкой с газоотводной трубкой. Выделяющийся газ пропускают через разбавленный раствор перманганата калия или через разбавленный раствор йода, окрашенный раствором крахмала в синий цвет. Выделяется оксид серы (IV) с характерным запахом, обесцвечивающий как раствор перманганата калия, так и раствор йода.



### **2. Действие окислителей.**

Проведению реакции мешают сульфид- и тиосульфат-ионы.

а) раствор йода.

В пробирку вносят 2-3 капли раствора  $K_2SO_3$  и добавляют 2-3 капли раствора йода который обесцвечивается.

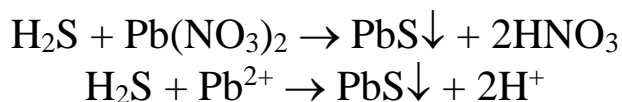
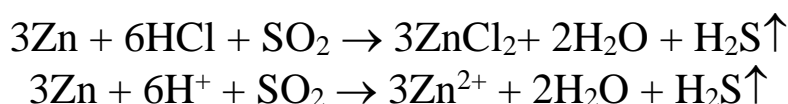
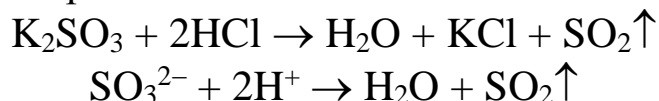


б) раствор перманганата калия.

К подкисленному серной кислотой раствору перманганата калия прибавляют сульфит натрия. Наблюдается обесцвечивание раствора перманганата калия (реакцию см. выше.)

### 3. Действие восстановителей.

Реакцию проводят в солянокислой среде. В пробирку вносят 2-3 капли раствора сульфита натрия, прибавляют 2-3 капли раствора  $HCl$  и немного металлического цинка. В верхнюю часть пробирки помещают полоску фильтровальной бумаги, смоченной раствором соли свинца. Бумага чернеет.



### 4. Взаимодействие с растворами красителей: фуксина или малахитового зелёного.

Реакция должна проводиться в нейтральной среде. Проведению реакции с фуксином мешают сульфид- и нитрит-анионы. Присутствие сульфитов определяют по исчезновению окраски красителей.

Фуксин образует фуксинсернистую кислоту – бесцветную соль N-сульфиновой кислоты n-фуксинлейкосульфокислоты (при pH 3-6).

### 5. Действие нитропруссиды натрия (нитрозопентациано-феррат (III) натрия).

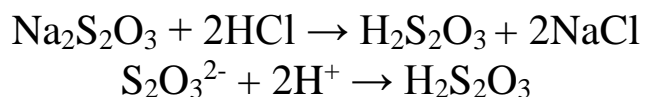
К нейтральному раствору сульфита натрия прибавляют каплю раствора нитропруссиды натрия  $Na_2[Fe(CN)_5NO]$ . Раствор приобретает розово-красное окрашивание. В реакционную смесь добавляют сульфат цинка и гексацианоферрат (II) калия.

Образуется красный осадок.

**Характерные реакции аниона  $S_2O_3^{2-}$**

### 1. Действие минеральных кислот.

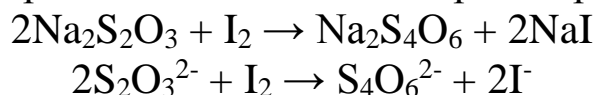
Реакция возможна при достаточной концентрации тиосульфат-ионов и при нагревании. Реакция позволяет обнаружить тиосульфат-ионы в присутствии сульфит-ионов. Наблюдается помутнение раствора вследствие выделения свободной серы и характерный запах газообразного  $\text{SO}_2$ .



### 2. Действие окислителей:

а) раствора йода;

Реакцию тиосульфат-ионов с раствором йода выполняют в нейтральной среде. К йоду, имеющему жёлтую окраску, по каплям вносят тиосульфат натрия до обесцвечивания раствора йода.

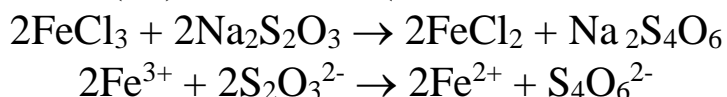


б) перманганата калия;

Реакцию тиосульфат-ионов с раствором перманганата калия выполняют в сернокислой среде. Раствор перманганата калия обесцвечивается, а из щелочного раствора выпадает бурый осадок. В кислой среде  $\text{KMnO}_4$  восстанавливается тиосульфатами до  $\text{Mn}^{2+}$ , а в щелочной – до  $\text{MnO}(\text{OH})_2$ , при этом образуются сульфаты и тетрационаты.

### 3. Хлорид железа (III).

Проведению реакции мешают ионы-восстановители. Реакцию проводят на предметном стекле. Появляющееся в первый момент тёмно-фиолетовое окрашивание быстро исчезает вследствие восстановления железа (III) до железа (II):

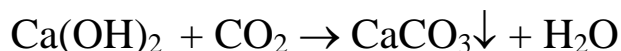
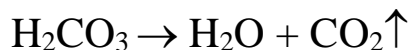
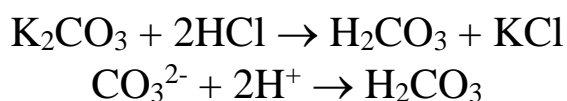


### Характерные реакции аниона $\text{CO}_3^{2-}$

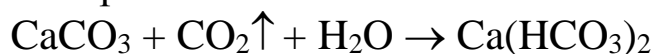
#### 1. Действие минеральных кислот.

В пробирку вносят 8-10 капель раствора карбоната натрия, или гидрокарбоната натрия, прибавляют столько же  $\text{HCl}$  и сразу же закрывают пробирку пробкой с газоотводной трубкой, свободный конец которой быстро погружают в известковую (или баритовую) воду, находящуюся в другой пробирке. В пробирке 1 наблюдается

выделение газа, в пробирке 2 - помутнение раствора. Проведению реакции мешают сульфит- и тиосульфат-ионы, которые предварительно должны быть окислены, добавлением перекиси водорода.

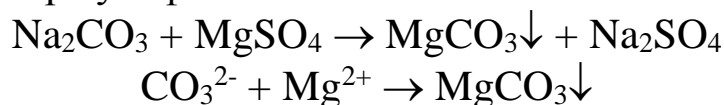


Образование растворимой соли:



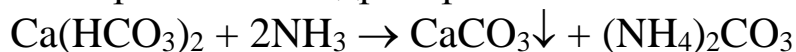
## 2. Действие сульфата магния.

Реакцию проводят в нейтральной или слабощелочной среде. Исследуют растворимость образующегося осадка в растворах солей аммония. Выпадает белый аморфный осадок основного карбоната магния. Осадок растворим в растворах солей аммония. Используют насыщенный раствор сульфата магния.

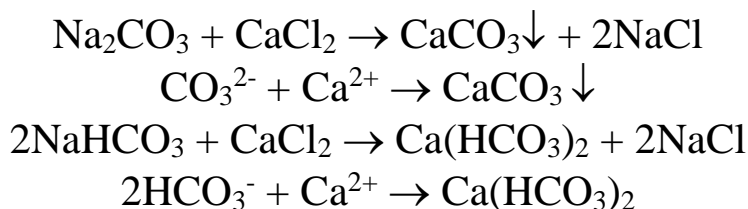


## 3. Действие солей кальция и аммиака.

К раствору гидрокарбоната натрия прибавляют избыток раствора хлористого кальция. Возможно образование белого осадка карбоната кальция. Выпавший осадок отфильтровывают. К фильтрату добавляют 3-4 капли раствора аммиака. Выпадает осадок  $\text{CaCO}_3$ . Сделайте вывод о возможности использования этой реакции в ходе анализа смеси карбонат- и гидрокарбонат- ионов.



С избытком  $\text{CaCl}_2$ :

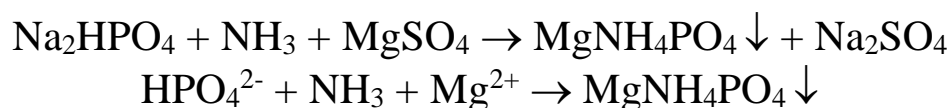


## Характерные реакции аниона $\text{PO}_4^{3-}$

### 1. Действие магниальной смеси.

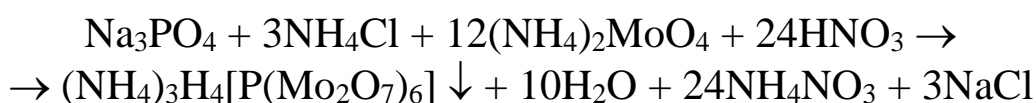
Реакцию выполняют в аммиачном буферном растворе. Образуется белый кристаллический осадок магний-аммоний фосфата, растворимый в уксусной и минеральных кислотах.





## 2. Действие молибдата аммония.

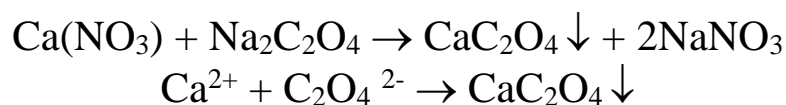
Реакцию проводят в азотнокислой среде при нагревании; необходим избыток реактива. В пробирку вносят 1-2 капли раствора гидрофосфата натрия, прибавляют 6-7 капель концентрированной  $\text{HNO}_3$  и 9-10 капель концентрированного раствора молибдата аммония. При нагревании раствора до 40-50 °С он приобретает желтую окраску и из него выпадает характерный жёлтый осадок фосфомолибдата аммония. Чувствительность реакции увеличивается при добавлении твёрдого нитрата аммония. Открытию фосфат-иона мешают анионы–восстановители.



## Характерные реакции аниона $\text{C}_2\text{O}_4^{2-}$

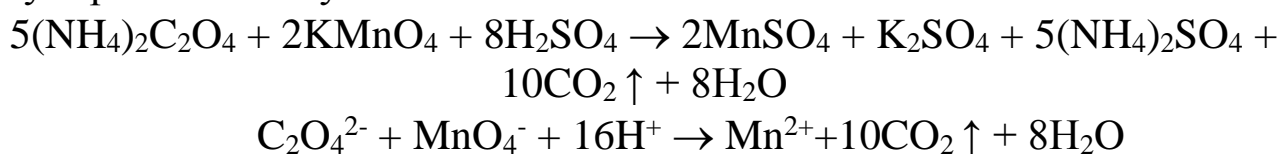
### 1. Действие хлорида кальция.

Реакцию с оксалатами выполняют в нейтральной или слабощелочной среде. Исследуют отношение осадка к кислотам. Выпадает белый мелкокристаллический осадок оксалата кальция. Осадок растворим в минеральных кислотах и нерастворим в уксусной кислоте.



### 2. Действие перманганата калия.

Реакцию с оксалатами проводят в сернокислой среде при нагревании до 70-80 °С. Раствор перманганата калия обесцвечивается вследствие восстановления до  $\text{Mn}^{2+}$ . Наблюдается выделение пузырьков газа – углекислого газа.



## Общие реакции анионов второй аналитической группы.

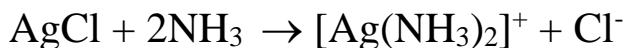
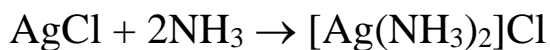
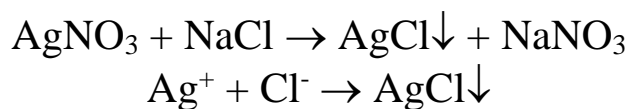
### 1. Действие группового реагента – нитрата серебра.

Реакцию проводят в присутствии азотной кислоты. Образуются осадки: хлорид серебра, бромид серебра – бледно-желтого цвета; иодид серебра – желтого, сульфид серебра черного цвета.

Исследуют растворимость осадков в азотной кислоте, растворе аммиака и солях аммония. Осадки хлорида, бромиды, иодида серебра

не растворимы в азотной кислоте.

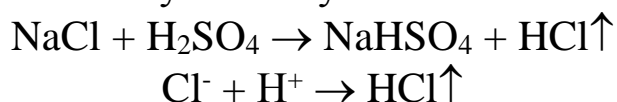
Осадок хлорида серебра растворим в растворе аммиака и солях аммония.



### **Характерные реакции аниона $\text{Cl}^-$**

#### **1. Действие концентрированной серной кислоты.**

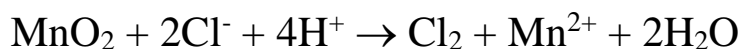
Реакцию выполняют с кристаллическим хлоридом натрия. Выделяющийся газообразный хлороводород определяют по запаху или покраснению синей лакмусовой бумажки.



#### **2. Действие окислителей: $\text{PbO}_2$ , $\text{KMnO}_4$ , $\text{MnO}_2$ , $\text{KClO}_3$ .**

Реакцию проводят в кислой среде в отсутствии бромидов и иодидов. Выделяется свободный хлор, который обнаруживается по запаху или по посинению йодокрахмальной бумажки. Можно так же поднести к горлышку пробирки крахмальную бумажку – она постепенно синеет.

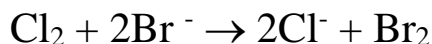
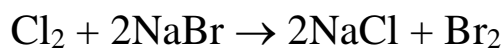
#### **Работать обязательно под тягой!**



### **Характерные реакции аниона $\text{Br}^-$**

#### **1. Действие окислителей: $\text{KMnO}_4$ , $\text{MnO}_2$ , хлорамин, хлорная вода.**

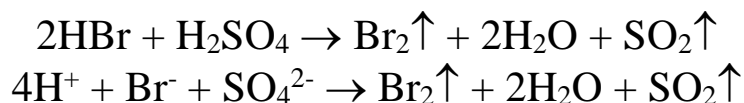
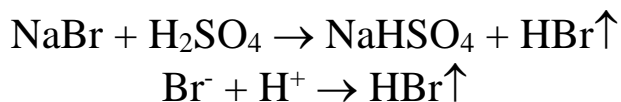
Реакцию проводят в кислой среде. Выделяется свободный бром, который можно обнаружить: раствор буреет; слой органического растворителя окрашивается в оранжевый цвет; при действии свободного брома на фуксин сернистую кислоту образуется красно-фиолетовое окрашивание.



#### **2. Действие концентрированной серной кислоты.**

Реакцию проводят с кристаллическим бромидом натрия. Образуется газообразный бромистый водород, частично окисляющийся серной кислотой, что заметно по буровой окраске

выделяющегося газа.



### 3. Фуксиновая проба.

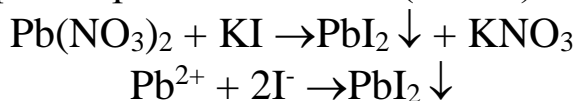
При проведении реакции бромиды окисляют подходящим окислителем. Выделяющиеся пары брома вызывают покраснение бумаги, увлажнённой фуксин сернистой кислотой.

#### Характерные реакции аниона $\text{I}^-$

##### 1. Действие солей свинца.

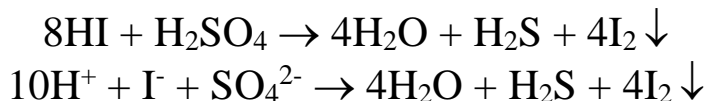
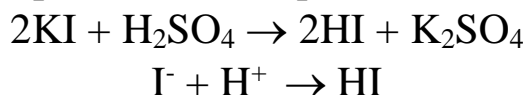
На иодид натрия действуют раствором нитрата свинца. Образуется желтый осадок, растворяющийся при нагревании и при охлаждении выделяющийся в виде красивых золотистых чешуйчатых кристаллов (реакция «золотого дождя»).

Исследуют отношение осадка к азотной кислоте, щелочам и нагреванию. Осадок растворим в кислотах ( $\text{HNO}_3$ ) и едких щелочах.



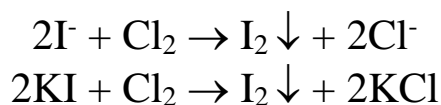
##### 2. Действие концентрированной серной кислоты.

Реакцию проводят кристаллическим иодидом калия. Выделяется свободный йод в виде темно-серого или бурого осадка. При нагревании выделяются фиолетовые пары йода.



##### 3. Действие окислителей.

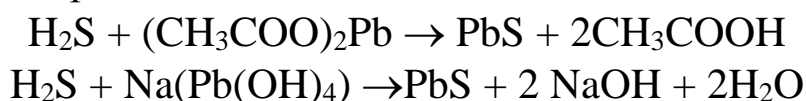
Окисление иодидов перманганатом проводят в присутствии хлороформа. Выделяется свободный йод, окрашивающий хлороформный слой в фиолетовый цвет. Чаще всего используют хлорную и бромную воду:



#### Характерные реакции аниона $\text{S}^{2-}$

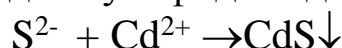
##### 1. Реакции с сильными кислотами

В пробирку вносят (под тягой) 2-3 капли раствора сульфида натрия или аммония и прибавляют 3-4 капли разбавленной HCl или H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>. Ощущается характерный запах сероводорода. Бумага с ацетатом свинца чернеет.



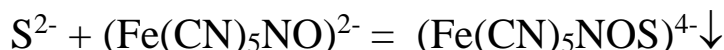
## **2. Реакция с катионами кадмия:**

Образуется желтый осадок сульфида кадмия



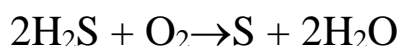
## **3. Реакция с нитропруссидом натрия:**

В пробирку вносят 2-3 капли свежеприготовленного раствора Na<sub>2</sub>S, прибавляют 3-4 капли раствора NaOH или аммиака и каплю раствора нитропрусида натрия. Раствор окрашивается в фиолетовый цвет.



## **4. Действие окислителей:**

Сульфид-ион хороший восстановитель и окисляется большинством известных окислителей, даже кислородом воздуха



## **Характерные реакции третьей группы анионов.**

### **Характерные реакции аниона CH<sub>3</sub>COO<sup>-</sup>**

#### **1. Реакция с хлоридом железа (III).**

В пробирку вносят 6-7 капель раствора ацетата натрия и прибавляют 2-3 капли раствора хлорида железа (III). Раствор окрашивается в красно-бурый цвет. Осторожно нагревают содержимое пробирки до кипения и кипятят раствор. При кипячении из раствора выпадает красно-бурый осадок основного ацетата железа (III).

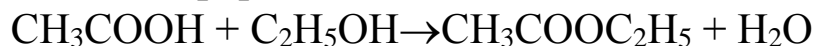


В зависимости от соотношения концентраций железа (III) и ацетат-ионов состав осадка может изменяться. Мешают ионы CO<sub>3</sub><sup>2-</sup>, SO<sub>3</sub><sup>2-</sup>, PO<sub>4</sub><sup>3-</sup>, и др. анионы, дающие осадки и цветные комплексы с ионом железа (III).

#### **2. Реакция образования уксусноэтилового эфира.**

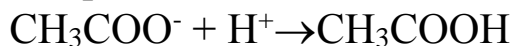
В пробирку вносят небольшое количество сухого ацетата натрия, прибавляют 4-5 капель концентрированной серной кислоты, 4-5 капель этилового спирта, 1-2 капли раствора AgNO<sub>3</sub> (катализатор) и осторожно нагревают смесь. Ощущается характерный приятный

запах уксусноэтилового эфира.



### 3. Реакция с серной кислотой:

Ацетат-ион в сильно кислой среде переходит в слабую уксусную кислоту, имеющую характерный запах.

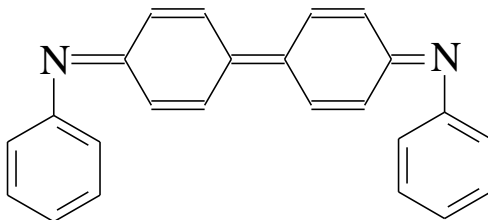
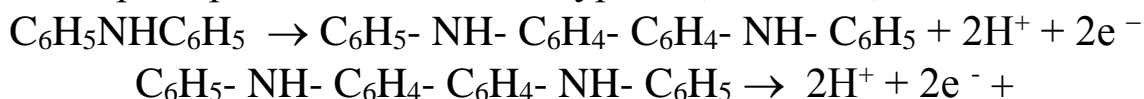


Мешают анионы, дающие с кислотами газообразные продукты.

### Характерные реакции аниона $\text{NO}_2^-$

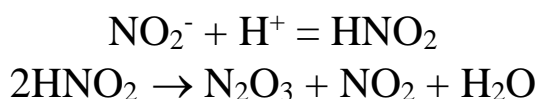
#### 1. Реакция с дифениламино.

В фарфоровую чашку или на чистую сухую стеклянную пластинку наносят 3-4 капли раствора дифениламина в концентрированной серной кислоте и каплю (или кристаллик) нитрита натрия. Смесь окрашивается в ярко-синий цвет, который через некоторое время изменяется в бурый и, наконец, в желтый.



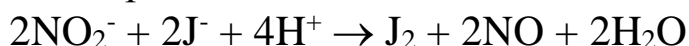
#### 2. Реакция с сильными кислотами.

В пробирку вносят 2-3 капли нитрита натрия и прибавляют 2-3 капли разбавленной серной кислоты, выделяются желто-бурые пары оксидов азота.



#### 3. Реакция с иодидом калия :

В пробирку вносят 2-3 капли раствора иодида калия, прибавляют 3-4 капли разбавленной серной кислоты, каплю свежеприготовленного раствора крахмала и 2-3 капли раствора нитрита натрия. Смесь окрашивается в синий цвет.

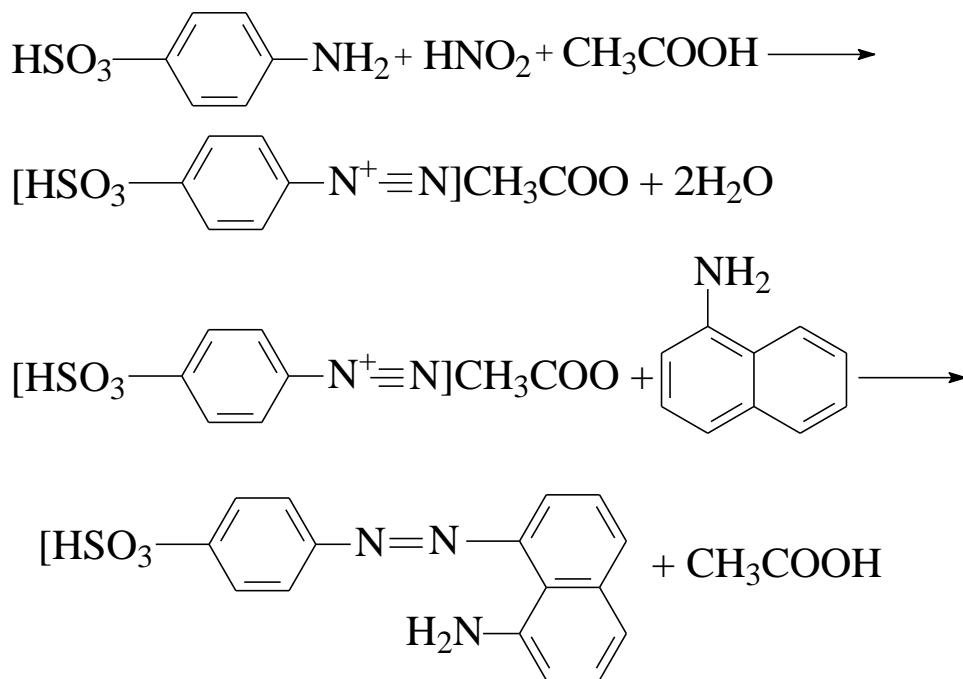


Мешают ионы окислители.

#### 4. Реакция Грисса-Илошвая (смесь сульфаниловой кислоты с 1-нафтиламино).

На стеклянную пластинку наносят 2 капли нейтрального или уксуснокислого раствора нитрита натрия, прибавляют каплю

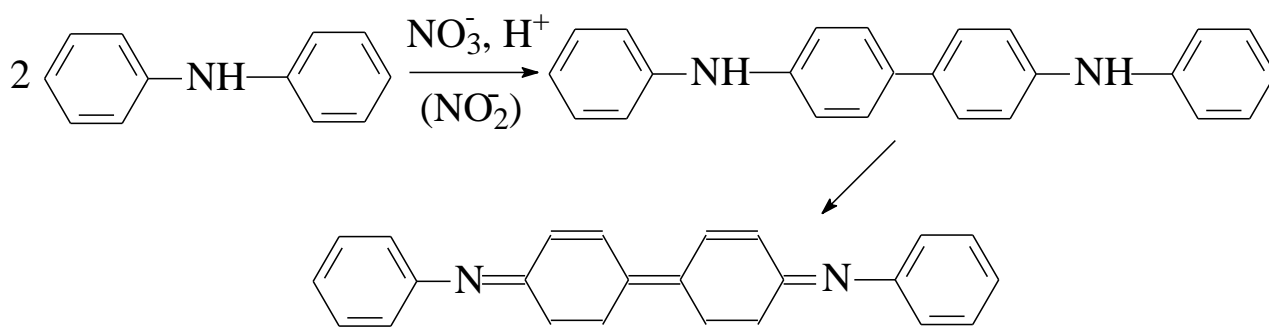
раствора сульфаниловой кислоты и каплю раствора 1-нафтиламина (или 1-амино-2-нафтола). Смесь окрашивается в ярко-красный цвет вследствие образования азокрасителя.



### Характерные реакции аниона $\text{NO}_3^-$

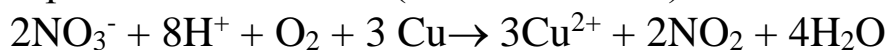
#### 1. Реакция с дифениламином.

Эта реакция общая для нитрит- и нитрат-ионов, и проводится точно так же, как и для нитрит-иона (см. выше). Но, только вместо нитрита используется нитрат. Поэтому этой реакцией нельзя открывать нитрит- в присутствии нитратов.



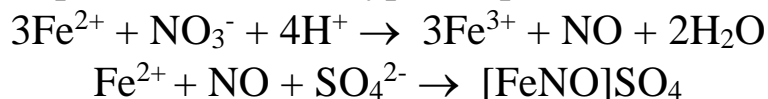
#### 2. Реакция с металлической медью.

В пробирку вносят 2-3 капли раствора нитрата калия, и прибавляют 3-4 капли концентрированной серной кислоты, кусочек металлической меди и осторожно нагревают пробирку. Выделяются буро-желтые пары диоксида азота («лисий хвост»).



**3. Реакция с сульфатом железа (II) и концентрированной серной кислотой.**

В пробирку вносят 4-6 капель раствора нитрата натрия, 6-8 капель насыщенного раствора сульфата железа (II) и осторожно по стенке пробирки приливают по каплям концентрированную серную кислоту. При соприкосновении раствора серной кислоты с содержимым пробирки появляется бурое окрашивание жидкости.



## 2. КОЛИЧЕСТВЕННЫЙ АНАЛИЗ

Задачей количественного анализа является установление количественных соотношений составных частей анализируемого вещества. Количественный анализ может быть полным и неполным. Если необходима информация о содержании всех элементов, ионов или соединений, которые входят в состав исследуемого образца, выполняют полный количественный анализ. Неполный (частичный) количественный анализ проводят в том случае, если требуется установить содержание только некоторых отдельных элементов или соединений.

Среди химических методов наибольшее значение имеют гравиметрический и титриметрический анализы, которые называют классическими методами. Эти методы постепенно вытесняются инструментальным анализом. Однако классические методы остаются непревзойденными по точности. Относительная погрешность определений не превышает 0,1-0,2 %, что почти в 20 раз меньше погрешности большинства инструментальных методов.

### 2.1. Титриметрический метод анализа

Титриметрическими называют методы анализа, основанные на точном измерении объема раствора реагента, вступившего в реакцию с данным количеством анализируемого вещества. Термин «титриметрический» получил название от слова «титр» – масса растворенного вещества в 1 см<sup>3</sup> раствора (г/см<sup>3</sup>).

Титриметрический анализ имеет преимущество по сравнению с гравиметрическим методом в отношении скорости выполнения анализа. При выполнении титриметрического анализа к точному объему (аликвотная часть) определяемого вещества небольшими порциями добавляют эквивалентный объем рабочего вещества, концентрация которого известна. Момент эквивалентности устанавливают либо фи-

зико-химическими методами (кондуктометрия, потенциометрия, амперометрия и др.), либо визуально при помощи индикаторов - веществ, которые претерпевают видимые изменения в точке эквивалентности. На практике определяют конечную точку титрования, которая несколько отличается от точки эквивалентности ввиду индикаторной ошибки.

В титриметрии нашли применение реакции нейтрализации, окисления-восстановления, осаждения и комплексообразования.

Из огромного числа химических реакций в титриметрическом анализе могут быть использованы только те, которые удовлетворяют следующим требованиям:

1. Реакция должна протекать стехиометрично, т.е. согласно определенному уравнению; только при этом условии можно рассчитать точное содержание определяемого вещества.

2. Реакция должна протекать с достаточной скоростью, т.е. состояние равновесия после добавления очередной порции титранта должно достигаться практически мгновенно. При низкой скорости реакции титрование будет длительным, так как необходимо дождаться установления равновесия после добавления каждой порции титранта.

3. Взаимодействие титруемого вещества с реагентом в условиях проведения анализа должно быть специфическим, т.е. с применяемым реагентом не должны взаимодействовать находящиеся в растворе посторонние вещества.

4. Должен существовать способ фиксирования точки эквивалентности; конец реакции должен определяться достаточно легко и точно.

5. Константа равновесия проводимой реакции должна быть достаточно высокой ( $K_p > 10^8$ ).

При титриметрических определениях проводят несколько параллельных титрований пробы. При этом используют два метода: метод отдельных навесок и метод пипетирования.

*Метод отдельных навесок:* на аналитических весах берут 2–3 навески анализируемого вещества, каждую навеску растворяют в небольшом количестве воды и каждый полученный раствор титруют рабочим раствором.

*Метод пипетирования:* навеску анализируемого вещества растворяют в мерной колбе и на титрование отбирают равные порции



раствора измерительной пипеткой (аликвотные части). При расчетах учитывают вместимость мерной колбы и аликвотной части.

## 2.2. Термины и понятия в титриметрическом методе анализа

**Титрование** – процесс определения содержания вещества по количеству израсходованного стандартного реагента. При титровании расходуется количество реагента, эквивалентное количеству титруемого вещества, в соответствии со стехиометрией реакции между ними при условии, что эта реакция практически необратима. Конечную точку титрования фиксируют по изменению окраски титруемого раствора или индикатора, который добавляют в ходе реакции, или устанавливают по излому или скачку на кривой титрования.

**Стандартный раствор (титрант)** – раствор с точно известной концентрацией.

**Исходное вещество** – химическое соединение, используемое для приготовления раствора с точно известной концентрацией (первичный стандарт), удовлетворяющее ряду требований: 1) вещество должно быть химически чистым; 2) состав вещества должен точно соответствовать формуле; 3) вещество должно быть устойчивым при хранении; 4) должно иметь возможно большую молярную массу эквивалента. Лишь немногие вещества удовлетворяют этим требованиям.

**Первичный стандарт** – раствор, концентрация которого точно известна, приготовленный из исходного вещества. Первичные стандарты используют как для обычных титриметрических определений, так и для установления точной концентрации растворов вторичных стандартов.

**Фиксанал** – запаянная ампула, в которой находится определенное количество соответствующего вещества. Фиксаналы используют для приготовления растворов первичных стандартов.

**Титр (Т)** стандартного (рабочего) раствора – масса вещества (в граммах), содержащаяся в одном миллилитре данного раствора, г/мл.

**Эквивалент** – реальная или условная частица вещества, которая в кислотно-основной реакции эквивалентна одному иону водорода или (в окислительно-восстановительной реакции) одному электрону.

**Фактор эквивалентности  $[f_{\text{эквив.}(A)}]$**  – число, обозначающее, какая доля реальной частицы вещества А эквивалентна одному иону водорода или одному электрону.

**Молярная масса эквивалента**  $[M(A)f_{\text{эквив. (A)}}]$  – масса моля эквивалента, численно равная произведению фактора эквивалентности на молярную массу вещества.

**Правило эквивалентов** – вещества реагируют в объемах, обратно пропорциональных молярным концентрациям их эквивалентов:

$$C_1 \cdot V_1 = C_2 \cdot V_2.$$

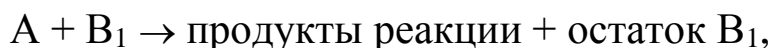
**Молярная концентрация эквивалента**  $[C(A)f_{\text{эквив.}}]$  – число молей эквивалентов в 1 л раствора, моль/л.

**Прямое титрование** – определяемое вещество в процессе титрования непосредственно реагирует с раствором титранта:



где А – раствор определяемого вещества; В – раствор титранта.

**Обратное титрование** – к раствору определяемого вещества добавляют точно известное количество другого вещества в избытке (титрант 1); не вступившее в реакцию количество титранта 1 оттитровывают титрантом 2:



**Титрование заместителя** (косвенное титрование) – к раствору определяемого вещества добавляют вспомогательный раствор реагента (заведомо в избытке, для смещения равновесия реакции вправо). Продукт реакции (заместитель), количество эквивалентов которого в точности равно количеству эквивалентов определяемого вещества, оттитровывают раствором титранта:



где D – раствор вспомогательного реагента; C – заместитель; В – раствор титранта.

**Точка эквивалентности (т.эк.)** – момент, когда определяемое вещество полностью прореагировало с раствором титранта. Т. эк. – понятие теоретическое.

**Точка конца титрования (т.к.т.)** – момент изменения физического свойства (изменение окраски) титруемого раствора, связанный с эквивалентностью. Чаще всего это изменение фиксируется индикаторным или инструментальным способом. Следовательно, т. к. т. – понятие практическое. Разность объемов титранта в т. эк. и т. к. т. мала, но она существует из-за неадекватности изменения физического свойства и нашей способности наблюдать его.  $V(\text{т. эк.}) \neq V(\text{т. к. т.})$ . Этим обуславливается наличие индикаторной ошибки титрования.

**Индикаторы** – химические вещества, изменяющие окраску, люминесценцию или образующие осадок при изменении концентрации того или иного компонента в растворе. Существуют кислотно-основные, окислительно-восстановительные, адсорбционные и комплексонометрические (металлоиндикаторы) индикаторы.

### 2.3. Методы кислотно-основного титрования (нейтрализации)

Методы кислотно-основного титрования основаны на реакциях между кислотами и основаниями, которые можно представить в водных растворах следующим образом:



В зависимости от природы рабочих веществ различают ацидометрическое и алкалиметрическое титрование.

В **ацидометрии** в качестве рабочих веществ (РВ) используют растворы сильных кислот. Предпочтение отдают хлороводородной кислоте (HCl), т.к. подавляющее число ее солей хорошо растворимы в воде. В тех случаях, если растворы нагревают или кипятят, следует использовать серную кислоту (H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>), т.к. она нелетучая. Растворы кислот довольно устойчивы. В качестве установочных веществ применяют Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> (предварительно высушенный при 250-270 °С в течение часа реактив марки х.ч.) или Na<sub>2</sub>B<sub>4</sub>O<sub>7</sub>·10H<sub>2</sub>O, который в закрытой банке в течение длительного времени не меняет свой состав.

В **алкалиметрии** рабочими веществами служат растворы щелочей, обычно NaOH или KOH. Гидроксид натрия поглощает CO<sub>2</sub> из атмосферы, поэтому сосуд с раствором NaOH закрывают пробкой, в которую вставлена трубочка, заполненная CaO или натронной известью (смесь NaOH и CaO). Установочными веществами служат такие твердые органические кислоты, как щавелевая (H<sub>2</sub>C<sub>2</sub>O<sub>4</sub>·2H<sub>2</sub>O), янтарная (H<sub>2</sub>C<sub>4</sub>H<sub>4</sub>O<sub>4</sub>), бензойная (C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>COOH) и др. Первые две кислоты применяют чаще всего. Их очищают перекристаллизацией. Янтарная кислота не содержит кристаллизационную воду, поэтому удобнее использовать щавелевую, т.к. нет опасности, что произойдет выветривание воды при хранении.

*Приготовление рабочих растворов можно осуществить несколькими способами.*

**1. Способ разбавления** используют в тех случаях, если исходная кислота или щелочь представляют собой концентрированный раствор. Ареометром измеряют его плотность, по справочным таблицам

находят соответствующее значение массовой доли, вычисляют необходимый объем этого раствора, отбирают его цилиндром, переносят в мерную колбу и доводят до метки дистиллированной водой.

**2. По приблизительной навеске** готовят растворы щелочей, т.к. они не относятся к стандартным веществам. Для этого рассчитывают массу навески щелочи, взвешивают ее на технических весах, переносят в мерную колбу и доводят до метки. Растворы, приготовленные способом разбавления и по приблизительной навеске, нуждаются в уточнении концентрации.

**3. Приготовление растворов с использованием фиксаналов** (стандарт-титров). Стандарт-титр представляет собой стеклянную ампулу, внутри которой запаяно определенное количество вещества (0,1 или 0,05 моль). Если содержимое ампулы количественно перенести в мерную колбу, например, вместимостью 1 дм<sup>3</sup>, то раствор будет иметь точную концентрацию,  $C_{эк} = 0,1000$  или  $0,0500$  моль/дм<sup>3</sup> соответственно. В методе нейтрализации обычно готовят растворы кислот и щелочей, молярная концентрация эквивалентов которых 0,1-0,01 моль/дм<sup>3</sup>.

При протекании реакций нейтрализации не происходит каких-либо видимых изменений, поэтому при визуальном титровании для фиксирования точки эквивалентности используют индикаторы, которые называют кислотно-основными или рН-индикаторами.

**Кислотно-основные индикаторы (рН-индикаторы)** – сложные органические кислоты или основания, которые изменяют свою окраску в зависимости от рН раствора. Молекулярная и ионная формы индикаторов имеют различную окраску. Кроме того, изменение окраски связано с таутомерией молекул индикатора.

Существует **одноцветные индикаторы**, бесцветные в кислой среде и окрашенные в щелочной (например, фенолфталеин), и **двухцветные** (например, метиловый оранжевый), характеризующиеся различной окраской в кислых и щелочных растворах

Каждый рН-индикатор характеризуется двумя свойствами: интервалом перехода окраски и показателем титрования (табл. 5). Переход окраски от одной окрашенной формы к другой происходит в определенном интервале значений рН, который называется *интервалом перехода* окраски индикатора ( $\Delta pH_{инд}$ ).

Таблица 5

Кислотно-основные индикаторы

Индикатор	Интервал пере-	рТ	Цвет формы
-----------	----------------	----	------------

	хода окраски, $\Delta pH_{\text{инд}}$		Кислот- ной	Основ- ной
Метиловый желтый	2,4–4,0	3,0	Красный	Желтый
Метиловый оранже- вый	3,2–4,4	4,0	Красный	Желтый
Метиловый красный	4,2–6,2	5,0	Красный	Желтый
Лакмус	5,2–8	7,0	Красный	Синий
Фенолфталеин	8,0–9,8	9,0	Бесцвет- ный	Красный
Орто-крезолфталеин	8,2–9,8	9,0	Бесцвет- ный	Красный
Тимолфталеин	9,0–10,5	10, 0	Бесцвет- ный	Синий
Ализариновый жел- тый	10,1–12,0	11, 0	Желтый	Оранже- вый

Каждый индикатор имеет свой интервал перехода, который зависит от особенностей его строения. Зная константу диссоциации можно рассчитать интервал перехода окраски индикатора по формуле:

$$\Delta pH_{\text{инд}} = pK_{\text{HInd}} \pm 1$$

Для большинства индикаторов он указан в справочных таблицах.

Точка эквивалентности не всегда совпадает с  $pT$  индикатора, что приводит к ошибке титрования, которая называется индикаторной ошибкой.

Для точного выбора индикатора рассчитывают кривые титрования.

Кривые кислотно - основного титрования выражают зависимость изменения  $pH$  раствора от объема добавленного титранта. При расчете  $pH$  необходимо знать состав титриметрической смеси.

Для упрощения вычислений не учитывают разбавление раствора в процессе титрования и используют понятие “концентрация”, а не “активность”.

“Кривые титрования” представляют в виде графика зависимости изменения  $pH$  от объема добавленного титранта или объема избытка определяемого вещества и избытка титранта.

Метод нейтрализации применяют для определения содержания кислот, оснований и солей, подвергающихся гидролизу. В пищевой промышленности этим методом определяют кислотность молока, молочных продуктов, жиров, муки, меда, вин, пива, напитков, соков, гидрокарбонатную жесткость воды, белок по методу Кьельдаля, щелочность печени.

### **Лабораторная работа №13.**

#### **Установка титра рабочего раствора гидроксида натрия**

Титриметрическое определение гидроксида натрия основано на реакции нейтрализации раствором хлороводородной кислоты.

**Цель работы** - освоить метод нейтрализации; определить содержание гидроксида натрия в растворе прямым титрованием и провести математическую обработку результатов.

**Оборудование и реактивы:** штатив; бюретка, вместимостью 25 см<sup>3</sup>; мерные колбы, вместимостью 100-250 см<sup>3</sup>; колба коническая; стакан для слива; мерный цилиндр, вместимостью 10-25 см<sup>3</sup>; мерная пипетка, вместимостью 5-25 см<sup>3</sup>, раствор HCl,  $C_{эк}(HCl) \sim 0,1$  моль/дм<sup>3</sup>; индикатор метиловый оранжевый.

#### **Методика выполнения анализа:**

Подготовка мерной посуды к работе. Бюретку промывают водопроводной, затем дистиллированной водой и титрантом и укрепляют в штативе в строго вертикальном положении.

Через воронку заполняют бюретку раствором титранта в соответствии с правилами:

- раствор наливают выше уровня нулевой отметки;
- заполняют раствором «носик бюретки», вытесняя из него воздух;
- устанавливают уровень раствора в бюретке на нулевое значение;
- в момент отсчета показаний бюретки глаз экспериментатора должен находиться на уровне мениска и отсчет проводят по нижнему краю мениска;
- раствор из бюретки при титровании приливать по каплям, не допуская вытекания струей, а титруемый раствор в колбе постоянно перемешивать;
- носик бюретки должен погружаться в колбу для титрования на 2-3 см;

- мерную пипетку промывают водопроводной, затем дистиллированной водой и небольшим объемом титруемого раствора.

Титрование. Мерной пипеткой отбирают 10 см<sup>3</sup> стандартного раствора соляной кислоты и переносят в колбу для титрования. Дают раствору полностью вытечь и затем осторожно трижды прикасаются «носиком» пипетки к дну колбы, слегка наклоняя колбу.

В колбу для титрования добавляют 1-2 капли индикатора метилового оранжевого. Колбу с содержимым помещают под «носик» бюретки и приливают раствор титранта небольшими порциями, перемешивая колбу

для титрования круговыми движениями. Титрование прекращают после окрашивания титруемого раствора в бледно-желтый цвет от одной капли NaOH, и окраска раствора должна быть устойчивой в течение 30 сек.

Первое титрование проводят ориентировочно, последующие три – точно вблизи точки эквивалентности.

Расхождение результатов титрований не должно отличаться более, чем на 0,1 см<sup>3</sup>. Проводят 3 - 4 параллельных титрования.

Рассчитав средний объем титранта, по закону эквивалентов вычисляют молярную концентрацию эквивалента, массу и титр рабочего раствора NaOH:

$$C_{\text{э}}(\text{HCl}) \cdot V(\text{HCl}) = C_{\text{э}}(\text{NaOH}) \cdot V(\text{NaOH}),$$
$$C_{\text{э}}(\text{NaOH}) = \frac{C_{\text{э}}(\text{HCl}) \cdot V(\text{HCl})}{V(\text{NaOH})},$$

где  $C_{\text{э}}(\text{HCl}) = 0,1000 \text{ моль-экв/дм}^3$ ,

$V(\text{NaOH})$  - средний объем щелочи, пошедший на титрование, см<sup>3</sup>.

$$T(\text{NaOH}) = \frac{C_{\text{э}}(\text{NaOH}) \cdot M_{\text{эк}}(\text{NaOH})}{1000}$$

Массу NaOH в растворе вычисляют по формуле:

$$m(\text{NaOH}) = T(\text{NaOH}) \cdot V(\text{NaOH}).$$

### Контрольные вопросы.

1. В чем сущность титриметрического анализа?
2. Что такое точка эквивалентности и конечная точка титрования? Чем они отличаются?

3. В каких единицах и с какой точностью принято измерять объем в титриметрическом анализе?
4. Почему бюретки и пипетки необходимо перед употреблением ополаскивать раствором, которым их будут наполнять?
5. Почему последнюю оставшуюся в мерной пипетке каплю раствора нельзя выдувать?
6. Каким требованиям удовлетворяют стандартные вещества?
7. Что такое фиксанал или стандарт-титр?
8. Какие растворы называются рабочими?
9. Как проводятся титриметрические определения по способу пипетирования? По способу отдельных навесок?
10. Как вычисляют молярную массу эквивалентов кислот и оснований?
11. Что называется молярной концентрацией эквивалентов?
12. В чем сущность метода нейтрализации?
13. Как подбирают кислотно-основные индикаторы?
14. В чем сущность ионной теории индикаторов?
15. В чем сущность ионно-хромофорной теории индикаторов?
16. Что такое интервал перехода окраски индикатора?
17. Что называют показателем титрования индикатора (pT)?
18. Для чего прибегают к расчету и построению кривых титрования?
19. Что собой представляют буферные растворы?
20. Какие рабочие и установочные вещества используют в методах алкалиметрии и ацидометрии?
21. Какие анализы пищевых продуктов основаны на методе нейтрализации?

## **2.4. Методы окислительно-восстановительного титрования (редоксометрия)**

Редоксометрия основана на использовании реакций окисления-восстановления. Определяемое вещество вступает в окислительно-восстановительную реакцию с титрантом. Чем больше величина электродного стандартного окислительно-восстановительного потенциала рабочего вещества, тем большее число восстановителей можно оттитровать с его помощью. Вычисление молярной массы эквивалента в редоксометрии производят путем деления молярной массы на чис-



ло электронов, участвующих в полуреакции окисления или восстановления.

Индикаторы, используемые в редоксометрии, делят на две группы: специфические и редокс-индикаторы. Специфические индикаторы образуют окрашенное соединение либо с окисленной, либо с восстановленной формой окислительно-восстановительной пары. Редокс-индикаторы меняют свою окраску в зависимости от величины электродного потенциала, который меняется в растворе при титровании. Если рабочий раствор окрашен, то может быть использован и безиндикаторный способ фиксирования точки эквивалентности, при этом в точке эквивалентности фиксируют окраску раствора, вызванную небольшим избытком (1-2 капли) титранта.

В основе классификации редокс-методов лежит название рабочего раствора. Так в перманганатометрии рабочим раствором служит  $\text{KMnO}_4$ , в дихроматометрии -  $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$  и т.д.

### 2.4.1 Перманганатометрия

В методе перманганатометрии в качестве рабочего раствора применяют перманганат калия, который является сильным окислителем. Перманганат калия не относится к стандартным веществам, поэтому растворы готовят по приблизительной навеске. Обычно пользуются растворами  $C_{\text{эк}}(\text{KMnO}_4)=0,02-0,05$  моль/дм<sup>3</sup>. В первое время после приготовления концентрация раствора  $\text{KMnO}_4$  несколько изменяется. Это связано с тем, что, являясь сильным окислителем, он вступает в реакции с органическими восстановителями, которые содержатся в воде или попадают в нее с пылью, при этом образуется диоксид марганца, оседающий на дно. Присутствие  $\text{MnO}_2$  способствует разложению  $\text{KMnO}_4$ , особенно на свету, поэтому растворы хранят в стеклянной посуде, защищенной от пыли, в темном месте или бутылках из темного стекла.

Через 7-10 дней осадок  $\text{MnO}_2$  отделяют либо фильтрованием через стеклянный фильтр, либо сливанием раствора через сифон, осадок при этом остается на дне. Растворы  $\text{KMnO}_4$  интенсивно окрашены в лилово-красный цвет, поэтому, если плохо виден нижний мениск, все отсчеты по бюретке ведут по верхнему мениску. Растворы  $\text{KMnO}_4$  из бюретки после работы сливают, затем ее промывают дистиллированной водой. Рекомендуют использовать бюретки со стеклянным краном, так как перманганат калия разъедает резиновые шланги.

В качестве установочных веществ в перманганатометрии используют щавелевую кислоту  $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ , оксалат натрия  $\text{Na}_2\text{C}_2\text{O}_4$  или оксалат аммония  $(\text{NH}_4)_2\text{C}_2\text{O}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ . В зависимости от анализируемого вещества в перманганатометрии могут быть использованы как методы прямого и обратного титрования, так и метод титрования заместителя. Прямое титрование применяют для определения в кислой среде восстановителей, которые легко без потерь окисляются  $\text{KMnO}_4$ , например:  $\text{Fe}^{2+}$ ,  $\text{As}^{3+}$ ,  $\text{Sb}^{3+}$ ,  $\text{Sn}^{2+}$ ,  $\text{H}_2\text{O}_2$ ,  $\text{Mo}^{3+}$ , карбоновые кислоты (щавелевая кислота, лимонная и др.).

Обратное титрование обычно используют для определения восстановителей, которые медленно окисляются  $\text{KMnO}_4$ , и окислителей, которые предварительно восстанавливают. Например, если к окислителю (персульфату, дихромату, хлорату, нитрату, ванадату и др.) добавить избыточное количество раствора соли железа (II), то часть его пойдет на восстановление, а другая - будет оттитрована раствором  $\text{KMnO}_4$ . Титрование заместителя используют для определения многих металлов (например, серебра) или соединений элементов низших степеней окисления, прибегая к предварительному окислению раствором Fe (III). Образующееся при этом эквивалентное количество железа (II) (заместитель) титруют перманганатом калия.

Перманганат калия проявляет окислительные свойства в кислой, нейтральной и щелочной средах.

Однако его окислительная активность в кислой среде ( $E_0 = 1,51\text{В}$ ) гораздо выше, чем в нейтральной ( $E_0 = 0,60\text{ В}$ ) и щелочной ( $E_0 = 0,56\text{ В}$ ) средах. Поэтому титрование перманганатом калия проводят в кислых средах.

При восстановлении перманганат-ионов в кислой среде образуются почти бесцветные ионы  $\text{Mn}^{2+}$ , что позволяет легко фиксировать точку эквивалентности. Для определения конечной точки титрования в кислой среде не используют внешние индикаторы. Титрование заканчивают в тот момент, когда раствор меняет свою окраску из бесцветной в слаборозовую, которая появляется за счет **одной лишней капли раствора перманганата калия**. Окраска не должна исчезать в течение 30-ти сек.

В пищевой промышленности метод перманганатометрии используют для определения редуцирующих сахаров в мучных и кондитерских изделиях, нитритов в колбасных изделиях, аскорбиновой кислоты и окисляемости воды.

## Лабораторная работа № 20.

### Определение $C_n$ и титра раствора перманганата калия по раствору щавелевой кислоты

**Цель работы** – установить концентрацию рабочего раствора  $\text{KMnO}_4$ , используя безиндикаторный способ фиксирования точки эквивалентности.

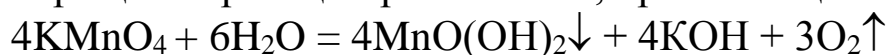
**Оборудование и реагенты:** штатив; мерная колба, вместимостью  $250 \text{ см}^3$ ; стакан, вместимостью  $150 \text{ см}^3$ ; колба коническая; мерный цилиндр, вместимостью  $10 \text{ см}^3$ ; мерная пипетка, вместимостью  $5,00 - 10,00 \text{ см}^3$ ; плитка электрическая; бюретка, вместимостью  $25,0 \text{ см}^3$ ; раствор  $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4$ ,  $C_3(\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4) \sim 0,05 \text{ моль/дм}^3$ ; раствор  $\text{KMnO}_4$ ,  $C_{\text{эк}}(\text{KMnO}_4) \sim 0,05 \text{ моль/дм}^3$ ; раствор  $\text{H}_2\text{SO}_4$ ,  $C_3(\text{H}_2\text{SO}_4) = 2 \text{ моль/дм}^3$ .

#### **Методика выполнения анализа:**

Рабочий раствор  $\text{KMnO}_4$  готовится в лаборатории заранее путем растворения рассчитанной навески  $\text{KMnO}_4$  в определенном объеме свежей дистиллированной воды ( $\sim 3,2 \text{ г}$  на  $1 \text{ дм}^3$  для  $0,1 \text{ н.}$  раствора). Полученный раствор переливают в емкость из темного стекла и выдерживают 7-10 дней, после чего фильтруют через стеклянный фильтр с пористой пластинкой и хранят в сосуде из темного стекла, закрытом стеклянной пробкой. При хранении раствора его концентрация изменяется под влиянием имеющихся в воде восстановителей, аммиака, органических веществ, попадающих с пылью и др. Поэтому концентрацию рабочего раствора  $\text{KMnO}_4$  устанавливают и периодически проверяют по стандартному раствору щавелевой кислоты. При титровании протекает реакция:



**Ход работы.** Бюретку ополаскивают рабочим раствором перманганата и заполняют им непосредственно перед титрованием. После окончания титрования раствор сливается в емкость с  $\text{KMnO}_4$ , а бюретка и резиновая трубка с бусинкой тщательно промываются водой для предотвращения реакции разложения, протекающей на свету:



Пипеткой отбирают аликвоту  $V_n$  приготовленного раствора щавелевой кислоты ( $15,00 \text{ см}^3$ ), переносят в колбу для титрования, добавляют  $15 \text{ см}^3$   $1 \text{ М H}_2\text{SO}_4$ , нагревают раствор до  $70\text{--}80^\circ\text{C}$  для ускорения реакции и титруют, добавляя при непрерывном перемешивании раствор  $\text{KMnO}_4$  из бюретки до появления не исчезающей в течение 30 секунд бледно-розовой окраски. Вначале реакция протекает медленно, но накапливающиеся ионы  $\text{Mn}^{2+}$  оказывают каталитическое действие (автокатализ). Титрование повторяют не менее трех раз, находят  $\bar{V}$  ( $\text{KMnO}_4$ ) и рассчитывают концентрацию раствора  $\text{KMnO}_4$ :

$$C_3(\text{KMnO}_4) = \frac{C_3(\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4) \cdot V_n(\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4)}{\bar{V}(\text{KMnO}_4)}, \quad \text{моль/дм}^3.$$

$$T(\text{KMnO}_4) = \frac{C_3(\text{KMnO}_4) \cdot M_3(\text{KMnO}_4)}{1000}, \quad \text{г/см}^3.$$

$$M_3(\text{KMnO}_4) = \frac{M(\text{KMnO}_4)}{n \cdot e}, \quad (\text{см. уравнение})$$

### Контрольные вопросы.

1. В чем сущность метода окисления-восстановления?
2. Какие факторы влияют на величину реальных потенциалов (уравнение Нернста)?
3. Каким образом связаны редокс-потенциалы и направление реакции?
4. Какие факторы влияют на величину скачка на кривой титрования?
5. Каковы способы фиксирования точки эквивалентности в редокс-метрии?
6. На чем основана классификация методов окисления-восстановления?
7. Как рассчитывают фактор эквивалентности в реакциях окисления-восстановления?
8. Какие рабочие растворы используют в перманганатометрии?

9. Как готовят рабочие растворы в перманганатометрии, йодометрии, дихроматометрии? Какие установочные вещества используют в этих методах?

10. Каковы методики анализа определения нитритов, меди, железа перманганатометрией и дихроматометрией?

11. Почему при титровании щавелевой кислоты (или оксалата) перманганатом калия первые капли окислителя обесцвечиваются медленно? Как ускорить этот процесс?

12. Перечислите способы фиксирования точки эквивалентности в методах окисления-восстановления.

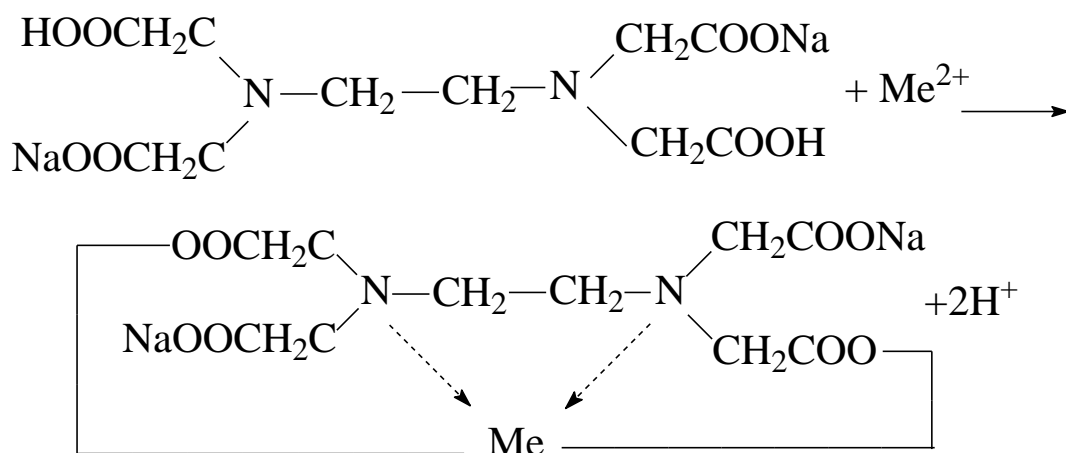
13. Приведите примеры химических соединений, обладающих свойствами окислителя и восстановителя

14. Какие анализы пищевых продуктов основаны на реакциях окисления-восстановления?

### **2.5. Метод комплексонометрии**

Метод комплексонометрии основан на образовании комплексов металл-ионов с комплексонами. К комплексонам Г. Шварценбах отнес группу полиаминополиуксусных кислот, содержащих иминодиацетатные фрагменты  $-N(CH_2COOH)_2$ , связанные с различными алифатическими или ароматическими радикалами. Комплексоны образуют со многими катионами металлов бесцветные, достаточно прочные и растворимые в воде внутрикомплексные соли: комплексонаты, хелаты. В качестве рабочих растворов применяют этилендиаминтетрауксусную кислоту (комплексон II). Анион ее обычно обозначают символом Y. На практике используют чаще ее динатриевую соль  $Na_2H_2Y \cdot 2H_2O$  (комплексон III, трилон Б), обозначаемую ЭДТА.

Образование комплексом III внутрикомплексного соединения с каким-нибудь двухзарядным катионом металла происходит путем замещения металлом атомов водорода карбоксильных групп и одновременного взаимодействия катиона с атомами азота аминогрупп за счет координационной связи.



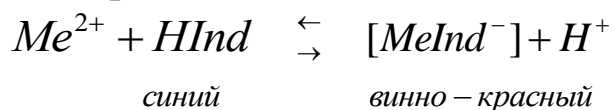
Или в сокращенном виде:  $\text{Na}_2\text{H}_2\text{Y} + \text{Me}^{2+} \rightarrow [\text{Na}_2\text{MeY}] + 2\text{H}^+$ .

Комплексон III образует устойчивые комплексные соединения в соотношении 1:1. В результате реакции комплексона III с ионом металла любой валентности выделяется два иона водорода, поэтому фактор эквивалентности для металлов равен 1/2. Устойчивость комплексонатов различна. Она зависит от природы иона металла, его зарядности и pH среды. При образовании комплекса определяемого катиона с комплексоном освобождаются ионы водорода, pH раствора понижается, поэтому, если титруемые растворы не защищены действием буферной смеси, pH раствора может понизиться на несколько единиц, и комплексные соединения не образуются. Чтобы поддерживать pH раствора на заданном уровне, необходимо проводить титрование в буферных растворах, отвечающих определенному значению pH.

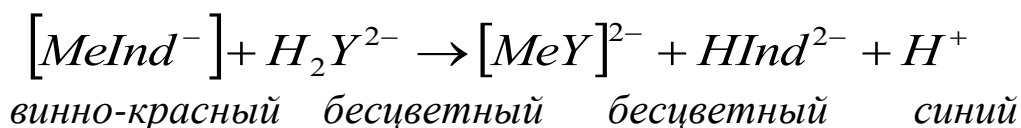
Катионы p- и d- элементов ( $\text{Fe}^{3+}$ ,  $\text{Zn}^{3+}$ ,  $\text{Sc}^{3+}$ ,  $\text{Zr}^{4+}$  и др.) образуют прочные комплексы в кислой и щелочной среде. Катионы s-элементов ( $\text{Ca}^{2+}$ ,  $\text{Mg}^{2+}$ ,  $\text{Zn}^{2+}$ ) образуют прочные комплексы только в щелочной среде и мешают титрованию катионов, определяемых в кислой среде. Следовательно, титрование большинства S-элементов обычно проводят в аммиачной буферной среде ( $\text{NH}_4\text{OH} + \text{NH}_4\text{Cl}$ ) при pH = 8-9. Во избежание образования осадков гидроксидов и с целью маскировки отдельных катионов наряду с буферными смесями добавляют такие вещества, как тартраты, цитраты, фторид натрия, цианид калия и т.д. Благодаря этому удастся успешно проводить комплексометрическое определение большинства катионов прямым, обратным, заместительным способами титрования. Анионы определяют обратным титрованием. Обратное титрование применяют для анализа элементов, не образующих устойчивые комплексы с ЭДТА. При определении анионов, например, сульфид-, сульфат-, фосфат-

ионов, их осаждают избытком стандартного раствора какого-либо металла, осадок отделяют и в фильтрате титруют раствором ЭДТА избыток ионов металла, неосадившихся определяемым ионом (анионом).

Для фиксирования точки эквивалентности используют металлохромные индикаторы – органические красители, образующие с катионами металла окрашенные комплексные соединения, цвет которых отличается от цвета свободного индикатора. Например, эриохром черный Т образует с катионами металлов, как правило, комплексы красного цвета в пределах  $pH = 7-10$ .



Эти соединения, однако, менее прочны, чем комплексы тех же катионов с комплексоном III, поэтому при титровании раствора комплексом III ионы металла переходят от индикатора к комплексону, и выделяется свободный индикатор, имеющий синюю окраску. Таким образом, в точке эквивалентности красная окраска сменяется синей.



Кроме эриохрома черного Т в комплексонометрическом титровании используют мурексид (аммонийная соль пурпурной кислоты). Мурексид представляет собой темно-красный порошок. Водный раствор мурексида окрашен в фиолетово-красный цвет, изменяющийся в зависимости от среды: при  $pH \leq 9$  – красно-фиолетовый, при  $pH = 9-10$  – фиолетовый, при  $pH > 11$  – сине-фиолетовый. Для титрования марганца, никеля, свинца, цинка, кадмия, меди в среде ацетатного буферного раствора применяют ксиленоловый оранжевый. Индикаторы эриохром черный Т и мурексид употребляют в твердом виде: индикатор смешивают с NaCl (1:200). Эта смесь при титровании добавляется в количестве 0,2-0,3 г.

В пищевой промышленности методом комплексонометрического титрования определяют жесткость воды, отдельное содержание кальция и магния в воде. Кроме того, проводят определение макроэлементов кальция и магния и некоторых микроэлементов, например, Fe (III) в пищевых продуктах.

## Лабораторная работа № 28.

## Установление титра раствора трилона Б

Концентрацию рабочего раствора ЭДТА устанавливают по стандартному раствору установочного вещества  $\text{MgSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ . В качестве индикатора применяют эриохром черный Т. Определяют концентрацию ЭДТА в присутствии аммиачно-буферного раствора.

**Цель работы** – определить точную концентрацию раствора комплексона (III) (ЭДТА).

**Оборудование и реактивы:** штатив; бюретка, вместимостью  $25,00 \text{ см}^3$ ; воронка; мерная колба; мерный цилиндр, вместимостью  $10 \text{ см}^3$ ; колба коническая для титрования; стакан для слива; стакан, вместимостью  $50 \text{ см}^3$ ; мерные пипетки, вместимостью  $5,00$ - $10,00 \text{ см}^3$ ; аналитические весы; раствор ЭДТА,  $C_{\text{эк}}(\text{ЭДТА}) = 0,01$ - $0,05 \text{ моль/дм}^3$ ;  $\text{MgSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ ; индикатор эриохром черный Т; аммиачно-буферный раствор.

### Методика выполнения анализа.

Аликвотную часть приготовленного раствора  $\text{MgSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$  переносят в колбу для титрования, добавляют  $5 \text{ см}^3$  аммиачно-буферной смеси и щепотку индикатора эриохрома черного Т. Затем титруют раствор комплексоном III до перехода окраски из винно-красной в ярко-голубую. Последние капли добавляют медленно. Расчет концентрации комплексона проводят по закону эквивалентов:

$$C_{\text{эк}}(\text{ЭДТА}) = \frac{C_{\text{эк}}(\text{MgSO}_4) \cdot V(\text{MgSO}_4)}{V(\text{ЭДТА})}$$

где  $C_{\text{эк}}(\text{ЭДТА})$  – молярная концентрация эквивалентов раствора ЭДТА,  $\text{моль/дм}^3$ ;

$C_{\text{эк}}(\text{MgSO}_4)$  – молярная концентрация эквивалентов раствора  $\text{MgSO}_4$ ,  $\text{моль/дм}^3$ ;

$V(\text{ЭДТА})$  – объем раствора ЭДТА, израсходованный на титрование,  $\text{см}^3$ ;

$V(\text{MgSO}_4)$  – объем аликвотной части раствора  $\text{MgSO}_4$ ,  $\text{см}^3$ .

## Лабораторная работа № 29.

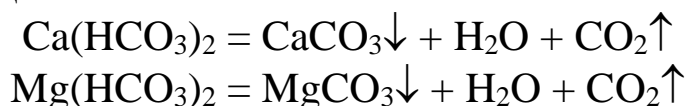
### Определение общей жесткости воды

Природная вода содержит различные количества растворенных солей и газов. Свойство природной воды, зависящее от наличия в ней преимущественно солей кальция и магния, называется жесткостью. Суммарное содержание этих солей в воде называют общей жесткостью.



Общая жесткость подразделяется на карбонатную (*временную жесткость*), обусловленную концентрацией гидрокарбонатов (и карбонатов при  $\text{pH} > 8,3$ ) кальция и магния, и некарбонатную – концентрацией в воде кальциевых и магниевых солей сильных кислот (*постоянную жесткость*).

Карбонатная жесткость составляет до 70-80 % от общей жесткости. При кипячении воды гидрокарбонаты переходят в карбонаты, выпадающие в осадок.



Поэтому *карбонатную жесткость отождествляют с временной или устранимой. Остающаяся после кипячения жесткость - постоянная*. Сумма величин временной и постоянной жесткости составляет общую жесткость воды:  $\text{Ж}_{\text{общ.}}(\text{H}_2\text{O}) = \text{Ж}_{\text{врем.}} + \text{Ж}_{\text{пост.}}$ .

*Жесткость воды измеряется в миллимолях эквивалентов Са и Mg в 1 дм<sup>3</sup> (ммоль/дм<sup>3</sup>), и изменяется в широких пределах: мягкая вода – меньше 4, средней жесткости –  $4 \div 8$ , жесткая –  $8 \div 12$ , очень жесткая – выше 12.*

Жесткость относится к обобщенным показателям качества природной и питьевой воды. Согласно санитарным нормам, она не должна превышать 7,0 ммоль/л. Вода для паровых котлов должна быть более мягкой, остаточная жесткость её после умягчения  $\leq 0,3$  ммоль/л. Это необходимо для предотвращения образования накипи в паровых котлах, отопительных приборах и предотвращения перегрева металлических поверхностей. Использование жесткой воды затрудняет стирку, ухудшает качество тканей вследствие осаждения солей высших жирных кислот. В жесткой воде плохо развариваются мясо и овощи, поскольку соли кальция образуют с белками нерастворимые соединения. Магниева жесткость придает воде горечь и оказывает послабляющее действие на кишечник. Поэтому одной из стадий водоподготовки является умягчение воды с использованием химических реагентов ( $\text{Na}_2\text{CO}_3$ ,  $\text{Na}_3\text{PO}_4$  и др.) и ионообменных смол.

Для определения временной жесткости часто используют результаты кислотно-основного титрования при определении карбонатной щелочности с индикатором метиловым оранжевым до  $\text{pH} \sim 4$ . Общую жесткость определяют комплексонометрическим титрованием с индикатором типа эриохром черный Т при  $\text{pH} 9,3-9,5$  в присутствии аммиачного буферного раствора.

**Цель работы** - определить общую жесткость воды за счет присутствия ионов кальция и магния методом комплексонометрии.

**Оборудование и реактивы:** штатив; бюретка, вместимостью 25,00 см<sup>3</sup>; воронка; мерный цилиндр, вместимостью 10 см<sup>3</sup>; колба коническая для титрования; стакан для слива; стакан, вместимостью 50 см<sup>3</sup>; пипетка, вместимостью 5,00-10,00 см<sup>3</sup>; раствор ЭДТА,  $C_{\text{эк}}(\text{ЭДТА}) = 0,01-0,05$  моль/дм<sup>3</sup>; индикаторы эриохром черный Т и мурексид; аммиачно-буферный раствор; раствор КОН,  $C(\text{КОН}) \sim 2$  моль/дм<sup>3</sup>; анализируемая вода.

**Методика выполнения анализа:** Аликвотную часть анализируемой воды (50 или 100 мл) переносят в колбу для титрования, добавляют 5 см<sup>3</sup> аммиачно-буферной смеси и индикатор эриохром черный Т. Затем титруют раствор комплексом III до перехода окраски из винно-красной в ярко-голубую. Последние капли добавляют медленно, тщательно перемешивая. Общую жесткость воды (ммоль эквивалентов  $\text{Ca}^{2+}$  и  $\text{Mg}^{2+}$ ) вычисляют по формуле:

$$Ж(\text{H}_2\text{O}) = \frac{C_{\text{эк}}(\text{ЭДТА}) \cdot V(\text{ЭДТА})}{V_{\text{а.ч.}}(\text{H}_2\text{O})} \cdot 1000 \text{ ммоль/дм}^3,$$

где  $Ж(\text{H}_2\text{O})$  – общая жесткость воды, ммоль/дм<sup>3</sup>;

$C_{\text{эк}}(\text{ЭДТА})$  – молярная концентрация эквивалентов раствора ЭДТА, моль/дм<sup>3</sup>;

$V(\text{ЭДТА})$  – объем ЭДТА, израсходованный на титрование, см<sup>3</sup>;

$V(\text{H}_2\text{O})$  – аликвотная часть анализируемой воды, см<sup>3</sup>.

### Контрольные вопросы.

1. В чем заключается сущность метода комплексонометрии?
2. Назовите известные вам комплексоны.
3. Какие установочные вещества применяются в методе комплексонометрии?
4. От чего зависит устойчивость комплексов металл-ионов и комплексона?
5. Какие индикаторы применяют для фиксирования точки эквивалентности? Назовите наиболее распространенные индикаторы в практике анализа.
6. Каков механизм действия металл-индикаторов?

7. Чему равен фактор эквивалентности в комплексонометрии?
8. Почему определение жесткости воды проводят в щелочной среде?
9. Какие вещества в пищевых продуктах анализируют методом комплексонометрии?

### 3. ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИЕ МЕТОДЫ АНАЛИЗА

#### 3.1. Спектроскопические методы анализа

Спектроскопические методы анализа основаны на взаимодействии определяемого вещества и электромагнитного излучения (ЭМИ).

Методы классифицируются по нескольким признакам:

- принадлежности ЭМИ к определенной части спектра (УФ-спектроскопия, фотоэлектроколориметрия, ИК-спектроскопия);
- уровню взаимодействия вещества с ЭМИ (атом, молекула, ядро атома);
- физическим явлениям (эмиссия, абсорбция, преломление, рассеивание и т.д.).

##### 3.1.1. Молекулярно-абсорбционная спектроскопия.

##### Фотоэлектроколориметрия.

Фотоэлектроколориметрия основана на поглощении света определяемым веществом в видимой области спектра (400 – 760 нм).

Светопоглощение описывается законом Бугера-Ламберта (первый закон светопоглощения): слои одинаковой толщины при прочих равных условиях поглощают равную долю падающего монохроматического излучения:

$$\lg \frac{I_t}{I_0} = -k * l$$

где  $I_0$  – интенсивность потока света, падающего на раствор;

$I_t$  – интенсивность потока света, прошедшего через раствор;

$l$  – толщина слоя раствора;

$k$  – коэффициент светопоглощения; знак «-» указывает на уменьшение светового потока.

Закон Бера (второй закон светопоглощения) описывает зависимость светопоглощения от концентрации раствора;

$$k = k' * c$$

где  $c$  – концентрация раствора, моль/дм<sup>3</sup>;

$k'$  – коэффициент светопоглощения.

Для решения аналитических задач применяется основной (объединенный) закон светопоглощения Бугера-Ламберта-Бера: количе-

ство электромагнитного излучения, поглощенное раствором, пропорционально концентрации поглощающих частиц и толщине слоя.

$$\lg \frac{I_t}{I_0} = -k' * l * c$$

Величина  $\lg I_0/I_t$  называется абсорбцией или оптической плотностью (A).

Основной закон светопоглощения принимает форму:

$$A = k' * l * c$$

Если концентрация раствора выражена в моль/дм<sup>3</sup>, а толщина поглощающего слоя в см, тогда коэффициент  $k = \varepsilon$ , и основной закон светопоглощения имеет вид:

$$A = \varepsilon * l * c$$

где  $\varepsilon$  - молярный коэффициент светопоглощения, дм<sup>3</sup>/(моль·см).

Молярный коэффициент светопоглощения - мера чувствительности фотометрических методов. Чем больше  $\varepsilon$ , тем выше чувствительность метода, тем меньшую концентрацию вещества можно определить.

Физический смысл  $\varepsilon$ : при  $c = 1$  моль/дм<sup>3</sup> и толщине слоя  $l = 1$  см,  $\varepsilon = A$ .

Графический смысл  $\varepsilon$ :  $\varepsilon = \operatorname{tg} \alpha$ , где  $\alpha$  - угол наклона градуировочного графика.

Факторы, влияющие на  $\varepsilon$ :

- природа вещества;
- природа растворителя;
- природа фотометрического реагента - вещества, которое вступает в стехиометрическую реакцию с определяемым ионом и образует окрашенное соединение;
- реакция среды (рН раствора);
- длина волны  $\lambda$ , зависимость  $\varepsilon = f(\lambda)$  описывается кривой распределения Гаусса и называется спектром поглощения раствора;
- температура.

Молярный коэффициент светопоглощения не зависит от концентрации и толщины поглощающего слоя.

Анализ состоит из следующих стадий.

1. Переведение анализируемого вещества в раствор и отделение при необходимости мешающих компонентов.

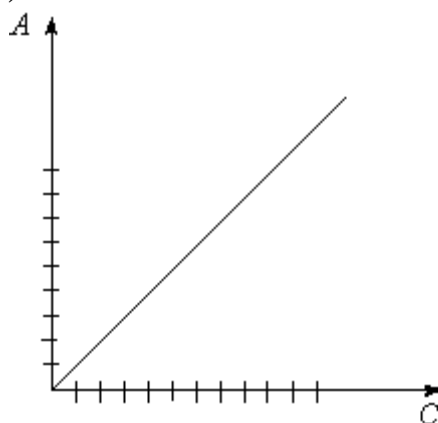
2. Анализируемый раствор должен обладать сильным селективным поглощением, т.е. быть окрашенным. Если раствор не имеет собственной окраски, его переводят в окрашенную форму, применяя фотометрический реагент.

3. Готовят раствор сравнения – растворитель, содержащий все компоненты анализируемого раствора, кроме определяемого вещества.

4. Изучают спектральную характеристику раствора; по максимальному светопоглощению выбирают оптимальную длину волны света  $\lambda$  светофильтра; Строят график зависимости оптической плотности от длины волны  $A = f(\lambda)$  и выбирают светофильтр. Оптимальной является длина волны, при которой свет максимально поглощается раствором.

5. Для выбора оптимальной толщины поглощающего слоя (длины кюветы) проверяют выполнение закона Бугера - Ламберта. При выборе толщины слоя учитывают диапазон значений оптической плотности ( $A$ ), для которых относительная погрешность измерения минимальна (0,5-1,0 %):  $0,1 < A < 0,8$ . Оптимальная оптическая плотность:  $A = 0,45$ .

6. Выбирают интервал концентраций, при которых соблюдается закон Бугера - Ламберта - Бера. Готовят серию стандартных растворов. Измеряют оптическую плотность растворов при выбранном светофильтре и оптимальной толщине поглощающего слоя. Для раствора с минимальной концентрацией, помещенного в выбранную кювету, величина  $A$  должна быть не менее 0,1; для раствора с максимальной концентрацией  $A < 0,8$ . Измеряют оптическую плотность стандартных растворов и строят градуировочный график. В случае выполнения основного закона светопоглощения получается градуировочная прямая (рис. 6).



### Рисунок 6. Градуировочная прямая

7. В идентичных условиях измеряют оптическую плотность анализируемого раствора и по градуировочному графику находят концентрацию определяемого вещества в растворе.

Измерения выполняют на фотоэлектроколориметре. Измеряемые величины – оптическая плотность  $A$  и светопропускание  $T$ , %. Они связаны соотношением  $A = -\lg T$ , т.к.  $T = I_t/I_0 \cdot 100$ .

### *Устройство фотоэлектроколориметра.*

Фотоэлектроколориметр необходимо включить в сеть за 10- 15 мин до выполнения измерений.

Общий принцип работы (рис. 7): световой поток от источника 2, отражаемый рефлектором 1, проходит через диафрагму 3 и попадает на систему светофильтров. Теплозащитный светофильтр 4 поглощает инфракрасные (тепловые) лучи, нейтральный светофильтр 5 поглощает ультрафиолетовое излучение. Цветной светофильтр 6 преобразует полихроматический свет в монохроматический и выделяет узкий участок спектра с определенной длиной волны. Монохроматический свет попадает в кювету 7 с раствором, при этом часть света поглощается. Прошедший через раствор свет поступает на фотоэлемент 8, где энергия света преобразуется в электрическую. Аналитический сигнал измеряют микроамперметром 9.

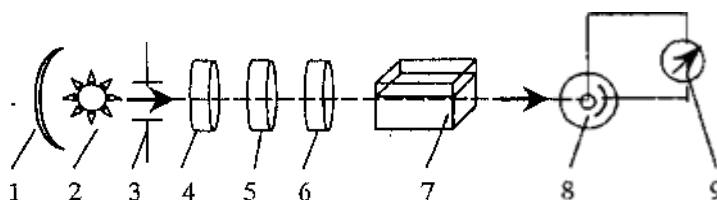


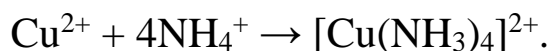
Рисунок 7. Схема фотоэлектроколориметра КФК-2ПМ: 1 - рефлектор; 2 - источник света; 3 - диафрагма; 4, 5 и 6 - теплозащитный, нейтральный и цветной светофильтры; 7 - кювета с анализируемым раствором; 8 - фотоэлемент; 9 - микроамперметр.

По нижней шкале прибора измеряют оптическую плотность ( $A = 0 - 2$ ), по верхней - светопропускание раствора ( $T = 0 - 100 \%$ ).

### **Лабораторная работа № 31.**

### **Определение содержания ионов $\text{Cu}^{2+}$ в водном растворе.**

Определение основано на образовании комплексного соединения  $\text{Cu}^{2+}$  с аммиаком:



Раствор тетрааммиаката меди имеет интенсивную голубую окраску.

**Цель работы:** научиться определять фотоэлектроколориметрическим

методом концентрацию ионов меди в растворе.

**Реактивы и оборудование:**

Фотоэлектроколориметр КФК-3 с набором кювет.

Мерные колбы вместимостью  $50 \text{ см}^3$  - 5 шт.

Мерный цилиндр вместимостью  $10 \text{ см}^3$ .

Градуированная пипетка вместимостью **10**  $\text{см}^3$ .

Стандартный раствор  $\text{CuSO}_4$  с концентрацией  $1,000 \text{ мг/см}^3$ .

Раствор аммиака с массовой долей 5,0 %.

Фильтровальная бумага.

**Порядок выполнения работы.**

Внимательно прочитайте описание прибора и усвоить порядок работы на нем.

**1. Приготовление окрашенных стандартных растворов.** В пять мерных колб емкостью по 50 мл отмерить из бюретки соответственно 5, 10, 15, 20 и 25 мл стандартного раствора соли меди. В каждую из колб прибавить по 15 мл разбавленного раствора аммиака  $\text{NH}_4\text{OH}$  и довести объемы жидкостей в колбах дистиллированной водой до метки.

**2. Выбор длины волны (400-760 нм).** Стандартный раствор с минимальной концентрацией  $\text{Cu}^{2+}$  помещают в кювету КФК-3 толщиной поглощающего слоя в 1 см, другую кювету заполняют дистиллированной водой (раствором сравнения). Кюветы необходимо предварительно ополоснуть исследуемым раствором и заполнять только до метки. С внешней стороны кюветы фильтровальной бумагой тщательно протирают грани, через которые проходит световой поток. Измеряют оптическую плотность окрашенного раствора при разных длинах волны. Результаты измерений записывают в таблицу 7.

Таблица 7

Длина волны, нм	440	490	540	590	670	750
Оптическая плотность A						



Строят график зависимости оптической плотности от длины волны  $A = f(\lambda)$  и выбирают светофильтр. Оптимальной является длина волны, при которой свет максимально поглощается раствором.

**3. Построение градуировочного графика.** Измерить оптические плотности стандартных растворов при выбранной длине волны. Раствор сравнения – дистиллированная вода. Данные занести в таблицу 8. Построить градуировочный график в координатах  $A = f(\lambda)$ .

Таблица 8

Концентрация $\text{Cu}^{2+}$ в растворе, мг/см <sup>3</sup>					
Оптическая плотность A					

Концентрацию  $\text{Cu}^{2+}$  в стандартных растворах ( $c_{\text{ст}}$ ) рассчитывают по уравнению:

$$c_{\text{исх}} \cdot V_{\text{исх}} = c_{\text{ст}} \cdot V_{\text{ст}}$$

**4. Анализ контрольного раствора.** Контрольный раствор с неизвестным содержанием  $\text{Cu}^{2+}$  готовят к анализу, как описано выше. Оптическую плотность окрашенного раствора измеряют в тех же условиях. По градуировочному графику находят концентрацию контрольного раствора, соответствующую оптической плотности.

**5. Расчет.** Содержание  $\text{Cu}^{2+}$  ( $m$ , мг) в контрольном растворе вычисляют по формуле:

$$m = c_x \cdot V.$$

где  $c_x$  - концентрация раствора, найденная по градуировочному графику, мг/см<sup>3</sup>;

$V$  – вместимость колбы, см<sup>3</sup>.

Рассчитывают относительную погрешность определения с учетом истинного значения массы  $\text{Cu}^{2+}$  в растворе.

### 3.2. Оптические методы.

#### Рефрактометрия.

Рефрактометрический метод основан на преломлении света при прохождении луча через границу раздела прозрачных однородных сред. При падении луча света на границу раздела двух сред происходит частичное отражение света от поверхности раздела и частичное распространение света в другой среде. Направление луча во второй среде изменяется в соответствии с законом преломления Снеллиуса:

$$n = \sin\alpha / \sin\beta,$$

где  $n$  - показатель преломления;

$\alpha$  и  $\beta$  - углы падения и преломления луча соответственно.

Физический смысл показателя преломления состоит в том, что он показывает, во сколько раз скорость света в вакууме больше скорости света в данной среде.

Показатель преломления является индивидуальной константой для данного вещества, зависит от:

- природы вещества,
- температуры,
- длины волны света.

С повышением температуры показатель преломления уменьшается. Поэтому в рефрактометре предусмотрено термостатирование призм и анализируемой жидкости. С увеличением длины волны света показатель преломления уменьшается. Зависимость показателя преломления от длины волны называется дисперсией света. При измерениях это явление имеет негативное значение, поэтому его необходимо устранять. Для устранения дисперсии света в рефрактометре предусмотрена призма Амичи (три склеенные призмы из разных сортов стекла).

Показатель преломления измеряют специальной призмой. Угол падения  $\alpha$ , при котором не происходит преломления луча, называется предельным или критическим углом. Когда предельный угол падения  $\alpha \geq 40^\circ$ , наблюдается явление полного внутреннего отражения. На этом физическом явлении основана работа рефрактометра.

Каждое вещество в смеси с другими компонентами сохраняет свою преломляющую способность, поэтому показатель преломления – величина аддитивная.

Преломляющие свойства вещества, обусловленные его строением, характеризуются молярной рефракцией  $R$  и описываются уравнением Лорентца-Лоренца:

$$R = \frac{n^2 - 1}{n^2 + 2} \cdot \frac{M}{\rho}$$

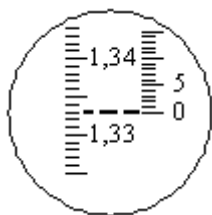
где  $M$  - молярная масса вещества, г/моль;

$\rho$  - плотность вещества,  $10^3$  кг/м<sup>3</sup>.

*Правила работы на рефрактометре.*

Перед началом измерений проверяют правильность показаний прибора по дистиллированной воде. Для этого на измерительную

призму капельной пипеткой помещают несколько капель дистиллированной воды. Нельзя прикасаться кончиком пипетки или стеклянной палочкой к поверхностям призм, это может их повредить. Опускают осветительную призму и плотно прижимают ее к измерительной. Перемещая осветительную лампу, направляют луч света на систему призм. Изменяют положение зрительной трубки и одновременно наблюдают в окуляре границу раздела светлой и темной частей поля зрения.



Если граница нечеткая и наблюдается спектр, необходимо компенсатором устранить дисперсию света. Резкость устанавливают, вращая окуляр на зрительной трубке. Окуляр передвигают до совмещения перекрестия линий (или визирной линии) с границей раздела и по левой шкале измеряют показатель преломления воды ( $n = 1,3330$ ). На правой шкале (массовая доля сухих веществ, %) при этом должна быть отметка «нуль».

После каждого измерения призмы необходимо тщательно протереть мягкой тканью или фильтровальной бумагой. На чистую измерительную призму помещают несколько капель анализируемого раствора, проводят настройку прибора и измерения.

### **Лабораторная работа № 36.**

#### **Определение хлорида натрия в водном растворе.**

**Цель работы:** изучить правила работы на рефрактометре и освоить методику определения хлорида натрия в растворе методом градуировочного графика.

#### **Приборы, посуда и реактивы:**

Рефрактометр типа УРЛ или РПЛ-1.

Ареометр.

Мерный цилиндр вместимостью 250 см<sup>3</sup>.

Мерные цилиндры вместимостью 10 см<sup>3</sup> – 6 шт.

Градуированная пипетка вместимостью 2 см<sup>3</sup>.

Капельная пипетка.

Раствор хлорида натрия с массовой долей 20,0 %.

Фильтровальная бумага.

#### **Порядок выполнения работы.**

Концентрацию хлорида натрия в анализируемом растворе

находят методом градуировочного графика. График строят по серии стандартных растворов.

**1. Расчет.** При приготовлении стандартных растворов необходимо

учитывать плотность исходного раствора хлорида натрия. Для измерения плотности раствор помещают в мерный цилиндр вместимостью 250 см<sup>3</sup>, осторожно опускают в него ареометр и записывают плотность раствора.

Рассчитывают объем исходного раствора хлорида натрия с массовой долей 20,0 %, необходимый для приготовления растворов объемом 2 см<sup>3</sup> с массовой долей 4,0; 8,0; 12,0 и 16,0 %. Необходимые объемы исходного раствора вычисляют по «правилу креста». Например, для приготовления раствора с массовой долей 4,0 %:



Таким образом, для приготовления раствора с массовой долей 4,0 % необходимо взять 4 массовые части исходного раствора хлорида натрия с массовой долей 20,0 % и 16 массовых частей воды. Находят объемы растворов, зная плотность исходного раствора хлорида натрия (например,  $\rho = 1,13 \text{ г/см}^3$ ) и воды ( $\rho = 1,0 \text{ г/см}^3$ ):  $V_{\text{исх}} = 4 / 1,13$ ;  $V_{\text{воды}} = 16 / 1$ .

Для приготовления  $(4 / 1,13 + 16 / 1) \text{ см}^3$  раствора с массовой долей 4,0 % следует взять  $4 / 1,13 \text{ см}^3$  исходного раствора. Рассчитывают объем исходного раствора, необходимый для приготовления 2 см<sup>3</sup> стандартного раствора, составляя пропорцию:

$$\begin{array}{l} (4 / 1,13 + 16 / 1) - 4 / 1,13 \\ 2 - X \end{array}$$

Аналогичный расчет проводят для растворов других концентраций. Результаты расчетов заносят в таблицу 8.

**2. Приготовление стандартных растворов.** Пипеткой отбирают рассчитанные объемы исходного раствора, переносят в мерные цилиндры вместимостью 10 см<sup>3</sup>, доводят дистиллированной водой до 2 см<sup>3</sup> и тщательно перемешивают. Полученные стандартные растворы капельной пипеткой последовательно помещают на измерительную призму рефрактометра. Трижды измеряют показатель преломления каждого стандартного раствора. Результаты записывают

в таблицу 13.

Таблица 13

Массовая доля NaCl в растворе, %	4,0	8,0	12,0	16,0	x
Необходимый объем NaCl, мл					
Необходимый объем воды, мл					
Показатель преломления $n_1$					
Показатель преломления $n_2$					
Показатель преломления $n_3$					
Среднее значение $n_{\text{ср}}$					

**3. Построение градуировочного графика.** По средним значениям показателя преломления строят градуировочный график в координатах  $n = f(\omega)$ . При правильно выполненных расчетах, приготовлении растворов и измерениях график прямолинеен.

**4. Анализ контрольного раствора.** Контрольный раствор с неизвестным содержанием NaCl берут у преподавателя и измеряют его показатель преломления. По градуировочному графику находят концентрацию хлорида натрия в растворе. Рассчитывают погрешность определения по истинному значению концентрации.

### 3.3. Электрохимические методы анализа

Электрохимические методы анализа основаны на измерении электрохимических свойств (потенциалов, силы тока, электропроводности) при взаимодействии анализируемого вещества с электрическим током.

Электрохимические методы делятся на три группы:

1. методы, основанные на электродных реакциях, протекающих в отсутствии тока (потенциометрия);
2. методы, основанные на электродных реакциях, протекающих под действием тока (вольтамперометрия, кулонометрия, электрогравиметрия);
3. методы, основанные на измерениях без протекания электродной реакции (кондуктометрия).

Электрохимические методы классифицируются на:

1. прямые – основаны на прямой зависимости анализируемого сигнала от концентрации;
2. косвенные – установление точки эквивалентности при титровании.

Электрохимические методы анализа основаны на электрохимических процессах, происходящих в гальваническом элементе, состоящем из двух электродов, опущенных в раствор электролита.

Для регистрации аналитического сигнала необходимы два электрода – индикаторный и сравнения. Электрод, потенциал которого зависит от концентрации определяемых ионов, называется индикаторным. Электрод, потенциал которого не зависит от концентрации определяемых ионов и остается постоянным, называется электродом сравнения.

### ***Классификация электродов.***

Электроды классифицируются на металлические, электроды II рода и ионоселективные (мембранные) электроды. Металлические электроды делятся на активные I рода и индифферентные.

***Активные металлические электроды I рода*** — это металлическая пластинка или проволока, погруженная в раствор хорошо растворимой соли данного металла. Например, серебряная проволока, погруженная в раствор нитрата серебра. На поверхности электрода возникает двойной электрический слой, и устанавливается потенциал  $E$ , который зависит от концентрации ионов  $Ag^+$  в растворе:

$$E = E^\circ_{Ag^+/Ag} + 0,059 \lg c_{Ag^+}$$

***Металлические индифферентные электроды*** не участвуют в электрохимической реакции, а только обеспечивают перенос электронов для окислительно-восстановительной реакции, протекающей в растворе. Представляют собой проволоку, изготовленную из инертных металлов (платина, золото, палладий), а также графит, погруженные в раствор, содержащий сопряженную редокс-пару. Потенциал такого электрода зависит от концентраций окисленной и восстановленной форм данной редокс-пары. Например, редокс-потенциал платинового электрода, погруженного в раствор, содержащий  $Fe^{+3}$  и  $Fe^{+2}$ :

$$E = E^\circ_{Fe^{+3}/Fe^{+2}} + 0,059 \lg \frac{c_{Fe^{+3}}}{c_{Fe^{+2}}}$$

***Электроды II рода*** - системы, в которых металл электрода покрыт труднорастворимой солью этого металла и находится в раство-

ре, содержащем хорошо растворимую соль с теми же анионами. Электроды II рода применяются в качестве электродов сравнения (потенциал таких электродов при измерениях остается постоянным).

К электродам II рода относится хлоридсеребряный электрод. Он представляет собой серебряную проволоку, покрытую труднорастворимой солью AgCl и погруженную в насыщенный раствор хорошо растворимой соли KCl.

Потенциал электрода зависит от активности (концентрации) хлорид-ионов в растворе:

$$E = E^{\circ} \text{Ag}^+/\text{Ag} + 0,059 \lg c_{\text{Ag}^+}$$

Потенциал электрода при измерениях остается постоянным и не зависит от состава анализируемого раствора, т. к. внутренний раствор KCl насыщен, и концентрация Cl<sup>-</sup> не изменяется. Если внутренний раствор KCl ненасыщен, электрод применяется как индикаторный для определения концентрации Cl<sup>-</sup>.

**Ионоселективные электроды (ИСЭ)** — сенсоры (чувствительные элементы, датчики), состоящие из полупроницаемой мембраны, способной пропускать только определенные ионы. Мембраны изготавливаются из специальных сортов стекла, органических полимеров. На границе мембрана - раствор устанавливается равновесие обмена ионами и возникает разность потенциалов. Потенциал ИСЭ зависит от активности определяемого иона в анализируемом растворе  $a_1$  и во внутреннем растворе электрода  $a_2$ :

$$E_{\text{исэ}} = E^{\circ}_{\text{исэ}} + 0,0591 \lg \frac{a_1}{a_2}.$$

Наибольшее применение нашел стеклянный электрод (рН-стеклянный электрод). Представляет собой тонкостенный стеклянный шарик, заполненный 0,1 моль/дм<sup>3</sup> раствором HCl. Внутренний электрод - серебряная проволока, покрытая труднорастворимой солью AgCl. Устройство закрыто защитной трубкой. Мембрана изготовлена из алюмосиликатного стекла.

Потенциал стеклянного электрода зависит от активности (концентрации) ионов H<sup>+</sup> в растворе:

$$E = K + 0,059 \lg [\text{H}^+] = K + 0,059 \text{pH}$$

где K - константа, зависящая от сорта стекла и устройства электрода.

С другим составом стекла электроды селективны на другие ионы. Например, в аналитической практике применяются pNa, pK, pLi, pAg, pCa, pMg, pBa, pNH<sub>4</sub>, pNO<sub>3</sub> -стеклянные электроды.

## **Потенциометрия**

Потенциометрия - это совокупность электрохимических методов анализа растворов, основанных на измерении потенциала электрода (или ЭДС) специально составленных гальванических элементов. Гальванический элемент состоит из двух электродов, разность потенциалов которых и есть ЭДС гальванического элемента. Потенциометрические методы позволяют определить концентрацию ионов в растворах электролитов.

Потенциометрия делится на прямую потенциометрию и косвенную или же потенциометрическое титрование.

**Прямая потенциометрия (ионометрия)** основана на непосредственном применении уравнения Нернста для определения активности или концентрации ионов по экспериментально измеренному потенциалу электрода:

$$E = E_{ox/red}^0 + \frac{0,059}{n} \lg \frac{a_{ox}}{a_{red}},$$

где  $a_{ox}$  – концентрация окислителя, моль/л;

$a_{red}$  – концентрация восстановителя, моль/л;

$E_{ox/red}^0$  – стандартный электродный потенциал, В;

$n$  – количество электронов, участвующих в полуреакции.

Концентрацию определяемых ионов находят при помощи ионоселективных электродов.

В прямой потенциометрии в качестве индикаторных электродов применяют, как правило, мембранные ионоселективные электроды, потенциал которых зависит от концентрации определенного вида ионов. Электродами сравнения служат насыщенные электроды II рода.

**Потенциометрическое титрование** относится к косвенным методам анализа, основано на установлении точки эквивалентности по резкому изменению потенциала индикаторного электрода при титровании. Титрант добавляют точно известными порциями и записывают показания прибора (Е). Около точки эквивалентности происходит скачок потенциала.

По результатам титрования строят интегральную и (или) дифференциальную кривые титрования (рис. 8). На оси абсцисс откладывают - объем титранта, на оси ординат - показания потенциала. По графикам находят точку эквивалентности и выполняют расчет.



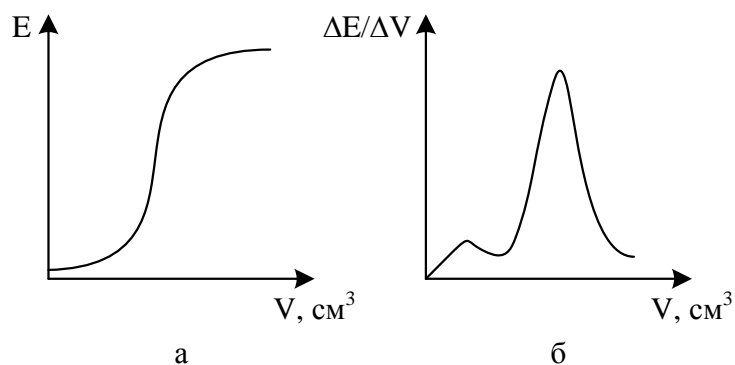


Рисунок 8. Интегральная (а) и дифференциальная (б) кривые титрования.

Выбор индикаторных электродов зависит от природы определяемых ионов и типа химической реакции. В методе косвенной потенциометрии применяют реакции кислотно-основного и окислительно-восстановительного взаимодействия, комплексообразования и осаждения. В таблице 16 приведены некоторые варианты выбора электродов при потенциометрическом титровании. В качестве электродов сравнения, как правило, применяют насыщенные электроды II рода.

**Установка для потенциометрического титрования** состоит из индикаторного электрода, электрода сравнения, прибора для измерения разности потенциалов между электродами, потенциометрической ячейки, бюретки с раствором титранта.

Таблица 16

Варианты потенциометрического титрования

Тип реакции	Измеряемая	Электроды		Определяемые вещества
		Индикатор-	Сравнения	
Протолитометрия	pH	pH-стеклянный, хингидрон-	Насыщенные электроды II рода (хлоридсеребряный, каломельный)	Кислоты, основания, соли
Редоксиметрия	E	Индифферентные I рода (платиновые)		Окислители, восстановители
Комплексонометрия	pMe	Me-селективные		$Me^{n+}$ ; $n > 1$
Осаждение	pAg, pCl, pI, pBr	Ионоселективные; ненасыщенные		Ионы, образующие осадки

### Лабораторная работа №40. Определение HCl в водном растворе

Определение основано на потенциометрическом титровании водного раствора хлороводородной кислоты с индикацией точки эквивалентности.

**Цель работы:** освоить навыки потенциометрического титрования сильных кислот.

**Приборы, посуда и реактивы:**

Потенциометр, работающий в режиме pH, или pH-метр.

Стеклянный и хлоридсеребряный электроды.

Химический стакан (ячейка) вместимостью 50 см<sup>3</sup>.

Бюретка вместимостью 25 см<sup>3</sup>.

Мерная пипетка вместимостью 10 см<sup>3</sup>.

Колба для титрования вместимостью 100 см<sup>3</sup>.

Раствор гидроксида натрия с концентрацией 0,1 моль/дм<sup>3</sup>.

Фиксальный раствор хлороводородной кислоты с концентрацией 0,1000 моль/дм<sup>3</sup>.

Раствор метилового оранжевого с массовой долей 0,1 %.

**Порядок выполнения работы.**

Перед выполнением анализа необходимо изучить установку для титрования и порядок работы на приборе.

Анализ состоит из двух частей - установки титра рабочего раствора NaOH и определения HCl в исследуемом растворе.

**1. Установка титра рабочего раствора NaOH.** Бюретку заполняют рабочим раствором NaOH, удаляют воздух из нижней части бюретки. Пипеткой отбирают 10,00 см<sup>3</sup> фиксального раствора HCl, переносят в колбу для титрования, добавляют несколько капель метилового оранжевого и титруют раствором NaOH до изменения окраски индикатора (до оранжевого). Титрование выполняют 2-3 раза, вычисляют средний объем титранта.

Рассчитывают концентрацию и титр раствора щелочи:

$$c(1/1 \text{ NaOH}) = \frac{c(1/1 \text{ HCl}) \cdot V(\text{HCl})}{V(\text{NaOH})};$$

$$T(1/1 \text{ NaOH}) = \frac{c(1/1 \text{ NaOH}) \cdot M(1/1 \text{ NaOH})}{1000}.$$

**2. Определение HCl в растворе. Построение интегральной кривой титрования.** Бюретку заполняют титрованным раствором NaOH. В потенциометрическую ячейку (химический стакан) пипеткой переносят пробу 10 см<sup>3</sup> анализируемого раствора HCl, в раствор опускают два электрода - стеклянный и хлоридсеребряный. "Носик"

бюретки направляют в ячейку так, чтобы титрант попадал строго в титруемый раствор.

Для установки скачка электродного потенциала первое титрование выполняют ориентировочно. Титрант добавляют по 1 см<sup>3</sup>. После каждой добавленной порции титранта раствор тщательно перемешивают и записывают рН по шкале прибора. Титрование продолжают до щелочной реакции титруемого раствора и постоянства рН. Результаты измерений записывают в таблицу 17.

Таблица 17

№ опыта	Объем раствора щелочи, см <sup>3</sup>	рН

По результатам измерений строят интегральную кривую титрования в координатах  $pH = f(V)$  для установления скачка потенциала и ориентировочного определения точки эквивалентности.

**3. Построение дифференциальной кривой титрования. Установление точки эквивалентности.** Для определения объема титранта, затраченного на достижение точки эквивалентности, проводят точное (повторное) титрование.

После смены раствора электроды следует ополаскивать дистиллированной водой.

Бюретку заполняют титрованным раствором NaOH. Пробу анализируемого раствора HCl объемом 10 см<sup>3</sup> помещают в ячейку и титруют вблизи скачка потенциала (по 0,5 см<sup>3</sup> по обе стороны от точки эквивалентности по интегральной кривой титрования). Раствор титранта добавляют по 0,10 см<sup>3</sup>. Результаты измерений записывают в таблицу 18.

Таблица 18

№ опыта	Объем раствора щелочи, см <sup>3</sup>	рН	$\Delta pH / \Delta V$

Рассчитывают отношение  $\Delta pH / \Delta V$ , где  $\Delta pH = pH_2 - pH_1$  - разность рН между двумя измерениями;  $\Delta V = V_2 - V_1$  - разность объемов титранта, соответствующих значениям рН<sub>2</sub> и рН<sub>1</sub>. По результатам измерений строят дифференциальную кривую титрования в координатах  $\Delta pH / \Delta V = f(V)$ . По максимальному значению  $\Delta pH / \Delta V$  на дифференциальной кривой находят объем раствора NaOH, затраченный на титрование анализируемого раствора.

**4. Расчет.** Рассчитывают массу HCl (мг) по закону

эквивалентов:

$$m(HCl) = c(1/1 NaOH) \cdot V(NaOH) \cdot M(1/1HCl),$$

где  $c(1/1 NaOH)$  - концентрация титранта, моль/дм<sup>3</sup>;

$V(NaOH)$  - объем титранта, затраченный на титрование, установленный по дифференциальной кривой по максимальному значению  $\Delta pH / \Delta V$ , см<sup>3</sup>.

Вычисляют относительную погрешность определения HCl.

После окончания работы электроды нельзя оставлять в щелочном растворе. Ячейку следует заполнить дистиллированной водой.

### Библиографический список

1. Алексеев В.Н. Курс качественного химического полумикроанализа. – М.: Химия, 1979, 584 с.
2. Бесков С.Д., Слижковская О.А. Качественный и количественный анализ. – М.: Химия, 1956, 590 с.
3. Бессероводородные методы качественного полумикроанализа / под общей редакцией Крешкова А.П. – М.: ВШ, 1971, 222 с.
4. Васильев В.П. Аналитическая химия: в 2 кн.: Кн.1: Титриметрические и гравиметрические методы анализа: Учебник для студ. ВУЗов, обучающихся по химико-технол. специальности. - 3-е изд. - М.: Дрофа, 2003. - 368 с.
5. Васильев А.М. Сборник задач по аналитической химии. – М.: ГосХимИздат, 1985, 275 с.
6. Золотов Ю.А., Дорохова Е.Н., Фадеева В.Н. и др. Основы аналитической химии. Кн. 2. Методы химического анализа. / Под ред. Золотова Ю.А. - М.: Высшая школа, 1996. - 461 с.
7. Лурье Ю.Ю. Справочник по аналитической химии. – М.: Химия, 1989. - 447 с.
8. Мурашова В.И., Тананаева А.Н., Ховякова Р.Ф. Качественный химический дробный анализ. – М.: Химия, 1976, 279 с.
9. Харитонов Ю.Я. Аналитическая химия. Аналитика 1. Общие теоретические основы. Качественный анализ. – М.: Высш. шк., 2001, 615 с.
10. Практикум по качественному химическому полумикроанализу. Пособие для студентов вузов и учителей профильных классов. Авторы-составители: М.В. Михалева, Б.В. Мартыненко. – Бирск, 2005, - 204 с.
11. Цитович И.К. Курс аналитической химии: Учебник для вузов.- СПб.: Изд. «Лань», 2007.- 496 с.
12. Коренман Я.И., Лисицкая Р.П. Практикум по аналитической химии. Анализ пищевых продуктов: Учебное пособие. – Воронеж, 2002.- 403 с.
13. Бончев П.Р. Введение в аналитическую химию. – Ленинград.: Химия, 1978. - 495 с.
14. Крешков А.П. Основы аналитической химии. Теоретические основы. Количественный анализ. – М.: Химия, 1978. - 495 с.
15. Пилипенко А.Т., Пятницкий И.В. Аналитическая химия. Кн. 1. – М.: Химия, 1990. - 480 с.

16. Пономарев В.Д. Аналитическая химия. Ч. 2. – М.: Высшая школа, 1982. - 289 с.

17. Крусъ Г.И., Шалыгина А.М., Волокитина З.В. Методы исследования молока и молочных продуктов.— Москва: Колос, 2000. - 367 с.

## Приложение

### Краткая форма отчета по лабораторной работе

1. Название работы.

2. Цель работы.

3. Определение содержания (массы или массовой доли) исследуемого вещества:

- условия проведения титрования (титриметрический метод анализа);

- результаты титрования (титриметрический метод анализа):

№ опыта	V(аликвоты), мл	V(рабочего раствора), мл
1		
2		
3		
Среднее арифметическое		

- вычисление массы (массовой доли) исследуемого вещества.

4. Вывод.