

Министерство образования и науки Российской Федерации
Магнитогорский государственный технический университет им. Г.И. Носова

**Костина З.И.
Крылова С.А.
Понурко И.В.**

ПРАКТИКУМ ПО КАЧЕСТВЕННОМУ АНАЛИЗУ

Утверждено Редакционно-издательским советом университета
в качестве учебного пособия

3-е издание

Магнитогорск
2013

УДК 543 (075.8)

Рецензенты:

Зав. кафедрой химии и методики преподавания химии
Челябинского государственного педагогического университета,
профессор, д-р хим. наук
С.Г. Левина

Профессор кафедры ФМОФ ГОУ ВПО
«Магнитогорский государственный университет», канд. хим. наук
В.А.Дозоров

Костина, З.И.

Практикум по качественному анализу: учеб. пособие. 3-е изд. /
Костина З.И., Крылова С.А., Понурко И.В. Магнитогорск: Изд-во
Магнитогорск. гос. техн. ун-та, 2013. 78 с.

Пособие включает в себя лабораторный практикум по
качественному анализу катионов 1-6 аналитических групп по кислотно-
основному методу и анализу анионов.

Предназначено для студентов специальностей 050101, 240403,
240304, 200503 высших учебных заведений, изучающих дисциплину
«Аналитическая химия».

УДК 543 (075.8)

© Магнитогорский государственный технический
университет им. Г.И. Носова, 2013
© Костина З.И., Крылова С.А., Понурко И.В., 2010
© Костина З.И., Крылова С.А., Понурко И.В., 2013

ОГЛАВЛЕНИЕ

ВВЕДЕНИЕ	5
1. ОСНОВНЫЕ ПРИНЦИПЫ КАЧЕСТВЕННОГО АНАЛИЗА	6
1.1. Разделение катионов на аналитические группы.....	6
1.2. Основные термины и понятия в качественном анализе	7
1.3. Особенности качественного анализа	8
1.4. Способы выполнения аналитических реакций.....	9
1.5. Требования к аналитическим реакциям.....	10
1.6. Условия выполнения реакций. Чувствительность, избирательность и специфичность реакций	10
1.7. Регулирование pH растворов. Буферные растворы	12
1.8. Образование и растворение осадков.....	14
1.9. Влияние различных факторов на полноту осаждения.....	16
1.9.1. Влияние pH на полноту осаждения	16
1.9.2. Влияние избытка осадителя на полноту осаждения	18
1.9.3. Понятие об активности электролита. Ионная сила растворов. Влияние на растворимость осадков одноименных ионов и солевого эффекта	19
1.9.4. Солевой эффект	20
1.10. Дробное осаждение	22
1.11. Соосаждение примесей	23
1.12. Специфичность аналитических реакций. Дробный и систематический анализ.....	24
1.13. Общие правила безопасной работы в лаборатории аналитической химии.....	25
2. КАТИОНЫ I (Ag^+ , Hg_2^{2+} , Pb^{2+}) И II (Ba^{2+} , Sr^{2+} , Ca^{2+}) АНАЛИТИЧЕСКИХ ГРУПП.....	26
2.1. Общая характеристика катионов I группы	26
2.2. Действие группового реагента на катионы I аналитической группы.....	28
2.3. Общая характеристика катионов II группы.....	29
2.4. Анализ смеси катионов I и II аналитических групп	29
3. КАТИОНЫ III (Al^{3+} , Cr^{3+} , Sn^{2+} , Sn^{4+} , Zn^{2+}) И IV (Mg^{2+} , Mn^{2+} , Fe^{2+} , Fe^{3+} , Bi^{3+} , Sb^{3+} , Sb^{5+}) АНАЛИТИЧЕСКИХ ГРУПП.....	37
3.1. Общая характеристика катионов III группы.....	37
3.2. Действие группового реагента на катионы III аналитической группы	39
3.3. Общая характеристика катионов IV группы	39

3.4. Действие группового реагента на катионы	
IV аналитической группы	41
3.5. Анализ смеси катионов III, IV аналитических групп	41
3.5.1. Предварительные наблюдения и испытания	41
3.5.2. Отделение катионов III группы от катионов IV группы	43
3.5.3. Отделение ионов сурьмы и марганца от других ионов	
IV группы.....	44
3.5.4. Разделение ионов сурьмы и марганца	44
3.5.5. Обнаружение Mn^{2+} – катионов	44
3.5.6 Обнаружение ионов сурьмы.....	45
3.5.7. Отделение Fe^{3+} , Bi^{3+} – ионов от Mg^{2+} -ионов	45
3.5.8. Обнаружение Bi^{3+} – ионов.....	46
3.5.9. Обнаружение Mg^{2+} -ионов.....	47
3.6. Анализ катионов III группы (раствор 3–I).....	47
3.6.1. Осаждение ионов алюминия и олова в виде гидроксидов ...	47
3.6.2. Обнаружение ионов алюминия и олова	48
3.6.3. Осаждение $[Zn(NH_3)_4]^{2+}$ – ионов в виде гидрокарбоната	
цинка и обнаружение цинка и хрома.....	49
4. КАТИОНЫ V (Co^{2+} , Ni^{2+} , Cu^{2+} , Cd^{2+}) и VI (Na^+ , K^+ , NH_4^+)	
АНАЛИТИЧЕСКИХ ГРУПП	51
4.1. Общая характеристика катионов V группы.....	51
4.2. Действие группового реагента.....	52
4.3. Общая характеристика катионов VI группы	53
4.4. Анализ смеси катионов V группы	53
5. АНАЛИЗ АНИОНОВ	59
5.1. Деление анионов на аналитические группы	59
5.2. Предварительные испытания	59
5.3. Систематический ход анализа анионов	61
6. ПОДГОТОВКА ВЕЩЕСТВА К АНАЛИЗУ	66
6.1. Отбор пробы.....	66
6.2. Подготовка пробы к анализу	68
7. АНАЛИЗ СМЕСИ КАТИОНОВ ВСЕХ ШЕСТИ	
АНАЛИТИЧЕСКИХ ГРУПП	69
7.1. Предварительные испытания	69
7.2. Систематический ход анализа	69
ВОПРОСЫ ДЛЯ САМОПОДГОТОВКИ.....	71
БИБЛИОГРАФИЧЕСКИЙ СПИСОК	75
ПРИЛОЖЕНИЕ	76

ВВЕДЕНИЕ

Аналитическая химия – наука, изучающая свойства и процессы превращения веществ с целью установления их химического состава. Аналитическая химия тесно связана с различными областями науки и производства. Химический анализ применяют для контроля качества сырья, полуфабрикатов и готовой продукции. Например, при производстве чугуна и стали, металлургам необходимы сведения о содержании железа в руде, а также вредных примесей – серы, фосфора, мышьяка и других элементов. В соответствии с задачами установления химического состава различают два вида анализа – качественный и количественный. Задача качественного анализа – обнаружить, какие именно элементы или их соединения входят в состав анализируемого вещества. Задача качественного неорганического анализа обычно сводится к обнаружению (иначе «открытию») ионов, входящих в исследуемое вещество. Качественный анализ необходим для обоснования выбора метода количественного анализа материала или способа разделения смеси веществ.

Предлагаемая в учебном пособии методика выполнения качественного анализа рассчитана на максимальную самостоятельность и индивидуализацию работы студентов. Учебное пособие состоит из восьми разделов. В первом разделе изложены основные теоретические понятия, примеры решения некоторых практических задач, относящихся к выполнению анализа, и общие правила безопасной работы в лаборатории аналитической химии.

В разделах 2–4 подробно описан ход систематического анализа 1–6 аналитических групп катионов по кислотно-основной классификации. По ходу выполнения анализа в предложенных таблицах можно делать отметки об обнаружении или отсутствии соответствующих катионов.

Пятый раздел посвящен анализу анионов. Из множества известных анионов рассмотрены наиболее часто встречающиеся в лабораторном практикуме. В шестом разделе – «Подготовка вещества к анализу» – кратко рассмотрена цепочка подготовки пробы для анализа от исходного объекта до перевода ее в раствор. В седьмом разделе представлен анализ смеси катионов всех шести аналитических групп в виде общей таблицы с некоторыми комментариями. В восьмом разделе предложены вопросы и многовариантные задачи для самостоятельной работы студентов.

Организация выполнения лабораторных работ

Лабораторные работы выполняются студентами в соответствии с инструкциями к лабораторным работам и правилами техники безопасности.

По материалам выполнения работы составляется отчет в лабораторном журнале.

Отчет должен включать:

- название работы;
- цель работы;
- последовательность выполнения анализа;
- вывод о составе вещества по результатам анализа.

Зачет по лабораторной работе ставится при наличии отчета и по результатам беседы преподавателя со студентом.

1. ОСНОВНЫЕ ПРИНЦИПЫ КАЧЕСТВЕННОГО АНАЛИЗА

В большинстве случаев вещество перед анализом из твердого состояния переводят в раствор. Существуют определенные методики растворения твердых образцов. Задачей данной работы является качественный анализ заранее растворенного вещества, т.е. анализ раствора (или раствора с осадком).

Как правило, систематический анализ катионов и анионов проводят из отдельных порций растворов.

1.1. Разделение катионов* на аналитические группы

При систематическом ходе анализа ионы выделяют из исходной смеси не поодиночке, а целыми группами, пользуясь одинаковым отношением их к действию некоторых реагентов, называемых *групповыми реагентами*.

Существует несколько методов анализа катионов: сероводородный, фосфатный, аммиачный и др. В настоящей работе сделан акцент на кислотно-основной метод как наиболее безопасный, достаточно надежный и удобный в учебном процессе. По данному методу катионы принято подразделять на шесть аналитических групп:

I группа – Pb^{2+} , Ag^+ , Hg_2^{2+} , называемая хлоридной, т.к. указанные катионы с анионами Cl^- образуют нерастворимые хлориды (групповой реагент HCl и ее соли);

II группа – Ba^{2+} , Sr^{2+} , Ca^{2+} , называемая сульфатной, т.к. указанные катионы с анионами SO_4^{2-} образуют нерастворимые сульфаты

* В аналитической химии нет четкой границы между ходом анализа катионов и анионов, т.к. часто по ходу анализа катионы превращаются в анионы и наоборот ($Mn^{2+} \rightleftharpoons MnO_4^-$, $Cr^{3+} \rightleftharpoons CrO_4^{2-}$, $Cr^{3+} \rightleftharpoons Cr_2O_7^{2-}$, $Zn^{2+} \rightarrow ZnO_2^{2-}$ и т.д.)

(групповой реагент – серная кислота и ее соли). Иногда эту группу называют *карбонатной*, т.к. нерастворимые ни в кислотах, ни в щелочах сульфаты удобнее по ходу анализа перевести в карбонаты, хорошо растворимые в кислотах (хлороводородной, уксусной и т.п.). Поэтому в некоторых случаях их групповой реагент – соли угольной кислоты – карбонаты.

III группа – $Al^{3+}, Cr^{3+}, Sn^{2+}, Zn^{2+}$, называемая амфолитной, т.к. гидроксиды указанных катионов проявляют амфотерные свойства, а потому растворимы в избытке щелочей (групповой реагент – щелочь);

IV группа – $Mg^{2+}, Mn^{2+}, Fe^{2+}, Fe^{3+}, Bi^{3+}, Sb^{3+}, Sb^{5+}$, называемая гидроксидной, т.к. они образуют нерастворимые гидроксиды (групповой реагент – щелочь);

V группа – $Co^{2+}, Ni^{2+}, Cd^{2+}, Cu^{2+}$, называемая аммиакатной, т.к. указанные катионы в избытке раствора аммиака образуют растворимые комплексы – *аммиакаты* типа $[Me(NH_3)_x]^{n+}$, где n^+ соответствует заряду катиона;

х – координационное число катиона Me^{n+} .

Групповой реагент – раствор гидроксида аммония.

VI группа – NH_4^+, K^+, Na^+ – группового реагента не имеют, т.к. практически все соли указанных катионов растворимы в воде, а некоторые нерастворимые их соединения получают с разными реагентами.

На практике ознакомимся с анализом катионов I – VI групп.

1.2. Основные термины и понятия в качественном анализе

Прежде чем приступить к практическому выполнению качественного анализа, необходимо ознакомиться с некоторыми теоретическими вопросами:

- аналитическая служба как наука;
- предметы и методы качественного анализа;
- методические аспекты аналитической химии;
- краткий исторический очерк;
- единицы измерения вещества и способы выражения концентраций растворов;
- выбор метода анализа;
- отбор и подготовка пробы к анализу;
- аналитический сигнал;
- погрешности химического анализа. Обработка результатов измерений;

- условия выполнения аналитических реакций;
- чувствительность аналитических реакций;
- предел обнаружений (минимальная концентрация, обнаруживаемый минимум, предельное разбавление);
- комплексобразование в аналитической химии;
- регулирование pH растворов. Буферные растворы;
- образование и растворение осадков;
- влияние pH на полноту осаждения;
- влияние избытка осадителя на полноту осаждения;
- понятие об активности электролита. Ионная сила растворов. Солевой эффект. Влияние избытка одноименных ионов и солевого эффекта;
- дробное осаждение;
- соосаждение примесей;
- окислительно-восстановительные процессы в качественном анализе;
- значение коллоидных растворов в аналитике;
- методы маскировки, разделения и концентрирования;
- специфичность аналитических реакций;
- дробный и систематический анализ;
- групповые реагенты и требования к ним;
- деление катионов на аналитические группы.

Ответы на поставленные вопросы можно найти в литературе, список которой приводится в конце практикума.

Ответы на некоторые вопросы приводятся ниже.

1.3. Особенности качественного анализа

В качественном анализе определяемый элемент или ион переводят в какое-либо соединение, обладающее такими характерными свойствами, на основании которых можно сказать, что образовалось соединение именно этого элемента или иона, а никакое другое.

Реакцию образования этого характерного соединения называют аналитической реакцией, а вещество, которое ее вызывает, – реагентом.

В зависимости от количеств анализируемых веществ различают:

– макроанализ, в котором навески (массы взвешиваемых веществ для анализа) составляют 0,5–1 г, а растворы, используемые для проведения анализа, – 20–25 см³. Реакции проводят в обычных больших пробирках (до 20 см³), колбах, стаканах и т.п.;

– микроанализ, в котором навески и объемы могут быть в 100 раз меньше, чем в макроанализе. В нем используют микрокристаллические реакции, проводимые на часовом или предметном стекле. Продукты реакции часто приходится рассматривать под микроскопом;

– полумикроанализ, в котором навески и объемы в 20–25 раз меньше, чем в макроанализе. Для выполнения реакций используют обычные стеклянные пробирки объемом не более 2–3 см³. Этот метод наиболее удобен для учебной практики и более экономичен, т.к. не требует больших количеств реагентов и специальной аппаратуры;

– ультрамикроанализ, в котором массы меньше 1 мг, все реакции проводят капельным путем с использованием ультрамикроскопов большой разрешающей способности.

Следует учесть, что, выбрав за основу один из указанных методов, например полумикроанализ, иногда приходится прибегать к другим методам из-за особенности какой-либо аналитической реакции.

1.4. Способы выполнения аналитических реакций

Аналитические реакции могут выполняться «сухим» и «мокрым» путем.

В первом случае исследуемые вещества и реагенты берут в твердом состоянии и обычно осуществляют реакцию при высоких температурах, например, окрашивание пламени солями некоторых металлов, образование окрашенных перлов (стекло) тетрабората натрия (буры) $Na_2B_4O_7 \cdot 10H_2O$ или гидрофосфата натрия-аммония $NaNH_4 HPO_4 \cdot 4H_2O$ при сплавлении их с солями некоторых металлов, а также сплавление исследуемого твердого вещества с так называемыми «плавнями»: смесь твердых Na_2CO_3 и K_2CO_3 или Na_2CO_3 и KNO_3 и т.д.

Перечисленные методы, называемые пирохимическими, часто используют для предварительного распознавания минералов и горных пород.

К другим «сухим» методам выполнения реакций можно отнести метод растирания исследуемого твердого вещества с твердым реагентом на фарфоровой пластинке или в фарфоровой ступке до образования окрашенного соединения в случае присутствия определенного элемента или иона в анализируемой смеси.

Чаще в качественном анализе используют реакции, выполняемые «мокрым» путем, для чего анализируемое вещество растворяют в подходящем растворителе, а аналитическую реакцию проводят с частью полученного раствора и раствором реагента.

1.5. Требования к аналитическим реакциям

В качественном анализе применяются только реакции, сопровождающиеся каким-либо внешним эффектом:

- изменение окраски раствора;
- осаждение (или растворение);
- выделение газов.

1.6. Условия выполнения реакций. Чувствительность, избирательность и специфичность реакций

1-е условие: подходящая кислотность раствора, которая оценивается значением $pH (-\lg[H^+])$.

Приблизительно интервал pH раствора можно установить по изменению окраски некоторых индикаторов, например:

Индикатор	Цвет индикатора в средах		
	Кислая ($pH < 7$)	Нейтральная ($pH \sim 7$)	Щелочная ($pH > 7$)
Метилоранж	Красный	Оранжевый	Желтый
Лакмус	Красный	Сиреневый (фиолетовый)	Синий
Фенолфталеин	Бесцветный	Бесцветный	Красный (малиновый)

2-е условие: подходящая для выбранной реакции температура, которая подбирается экспериментально.

Чаще всего нужная температура приводится в описании условий каждой аналитической реакции.

3-е условие: достаточная концентрация определяемого компонента и реагента.

Если реакция протекает при низких концентрациях, то ее считают чувствительной.

Количественными критериями чувствительности реакции считают:

– **предел обнаружения** $C_{\min}$ – наименьшее содержание (моль/дм³), при котором по данной методике можно обнаружить присутствие компонента с заданной достоверной вероятностью.

Чаще это понятие связывают с минимальным количеством $m_{\min}$ (иначе **обнаруживаемый минимум**) компонента, которое может быть обнаружено с достаточно высокой ($P=0,95$ или $P=0,99$) заданной вероятностью. Минимальный аналитический сигнал должен быть выбран таким

образом, чтобы не допустить ошибки «переоткрывания» или «недооткрытия» компонента.

– **предельное разбавление** (1:г), которое показывает массовое отношение одной массовой части обнаруживаемого компонента (например, 1 г) к массе растворителя г (для воды плотность равна 1 г/см³, поэтому под г можно понимать объем воды, например, в см³).

Для определения параметров чувствительности реакции ее многократно выполняют с растворами постепенно уменьшающихся, точно известных концентраций анализируемого компонента до области, близкой к предельному разбавлению, когда реакция может дать как положительный, так и отрицательный ответ по наличию определяемого иона.

Между $m_{\min}(m)$ и предельным разбавлением существует соотношение

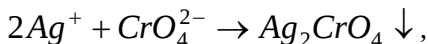
$$m = \frac{1}{g} V \cdot 10^6, \quad (1)$$

где V – объем раствора, взятый для выполнения реакции, см³;

m – обнаруживаемый минимум, мкг (1 мкг = 10⁻⁶ г);

g – масса растворителя, г (для воды $g = V_{H_2O}$, см³).

Пример 1. Для определения чувствительности реакции на Ag^+ , протекающей по уравнению



приготовлен раствор $AgNO_3$, содержащий 1 г Ag^+ в 1 дм³. Было найдено, что при разбавлении этого раствора в 25 раз реакция удаётся, но при более сильном разбавлении становится уже ненадежной. Определить предел обнаружения (m , мкг, $C_{\min}$, моль/дм³) и предельное разбавление для этой реакции при условии, что она получается с каплей раствора объемом 0,02 см³.

Решение

Предельное разбавление:

$$\frac{1}{g} = \frac{\text{масса } Ag^+}{\text{масса воды}} = 1 : 25000.$$

Обнаруживаемый минимум:

в 25000 см³ раствора содержится 1 г Ag^+ ,

в 0,02 см³ раствора содержится m г Ag^+ , откуда

$$m_{\min} = \frac{0,02}{25000} \cdot 10^6 = 0,8 \text{ мкг} = 8 \cdot 10^{-7} \text{ г};$$

$$C_{\min} = \frac{m(z)}{V(\partial \text{м}^3) \cdot M} = \frac{8 \cdot 10^{-7}}{2 \cdot 10^{-5} \cdot 108} = 3,7 \cdot 10^{-4} \text{ моль} / \partial \text{м}^3.$$

1.7. Регулирование pH растворов. Буферные растворы

В качественном анализе многие реакции удаются только при определенном значении pH ($-\lg[\text{H}^+]$). Сильные кислоты и щелочи, добавляемые к анализируемым растворам даже в небольших количествах, резко изменяют значение pH. Например, если к 1 дм³ воды добавить 10 см³ 0,1н раствора HCl, то, учитывая, что $C = C_{\text{эк}}$:

$$C(\text{HCl}) = \frac{C_{\text{нач}} \cdot V_{\text{нач}}}{V_{\text{общ}}} = \frac{0,1 \cdot 10}{1010} \approx 10^{-3} \text{ моль / дм}^3, \text{ тогда}$$

$$\text{pH} = -\lg [\text{H}^+] = -\lg [\text{HCl}] = -\lg 10^{-3} = 3, \text{ т.е.}$$

$$\Delta \text{pH} = \text{pH}(\text{H}_2\text{O}) - \text{pH}(\text{HCl}) = 7 - 3 = 4, \text{ т.е.}$$

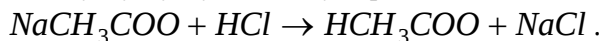
pH изменилось на 4 единицы.

Если к 1 дм³ воды добавить 10 см³ 0,1н раствора NaOH, то, аналогично рассуждая, получим:

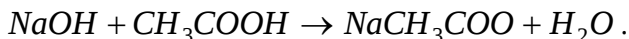
$$\text{pH} = 14 - \text{pOH} = 14 - 3 = 11, \text{ т.е.}$$

$$\Delta \text{pH} = 11 - 7 = 4 \text{ единицы.}$$

В аналитической химии для постоянного значения pH применяют так называемые **буферные растворы** – это смеси слабых кислот или слабых оснований с их растворимыми солями; например, смесь уксусной кислоты с ацетатом натрия называют ацетатным буфером. Если к этому буферу добавить сильную кислоту (HCl и др.), то сильная кислота с солью буфера образует слабую уксусную кислоту, и pH почти не изменится.



Если к такому буферу добавить щелочь, то она с кислотой буфера образует соль буфера, например:



По такому же принципу действуют буферные растворы слабых оснований с их солями, например аммонийная буферная смесь: $\text{NH}_4\text{OH} + \text{NH}_4\text{Cl}$.

Если к такому буферу добавить сильную кислоту, то она с основанием буфера образует соль этого основания. Если добавить щелочь, то образуется слабое основание буфера. Существует понятие **буферная емкость**, которая равна концентрации того компонента буфера, который добавлен в смесь в меньших количествах, или **буферная емкость** – это предельное количество сильной кислоты или щелочи (моль/дм³), которое можно добавить к 1 дм³ буферного раствора, чтобы его значение pH изменилось на 1. Обычно готовят буферы примерно с равными количествами обоих компонентов. Пока не исчерпана буферная емкость, его pH остается практически постоянным. Но если количество добавляемой

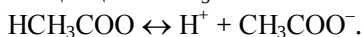
сильной кислоты или щелочи превысит буферную емкость, то значение рН раствора может резко измениться.

Пример 2. Вывести формулу расчета рН 1М раствора ацетатно-буферной смеси и определить, как изменится его рН, если к смеси добавить:

- 0,01 моль HCl;
- 0,01 моль NaOH;
- разбавить буфер водой в 100 раз.

Решение

1. Уравнение диссоциации HCH_3COO



По закону действия масс для этой равновесной и обратимой системы можно составить выражение константы равновесия

$$K = \frac{[\text{H}^+][\text{CH}_3\text{COO}^-]}{[\text{HCH}_3\text{COO}]} = 1,76 \cdot 10^{-5}$$

(справочная величина)

тогда
$$[\text{H}^+] = K(\text{HCH}_3\text{COO}) \cdot \frac{[\text{HCH}_3\text{COO}]}{[\text{CH}_3\text{COO}^-]}.$$

Концентрация ионов в смеси определяется концентрацией растворимой соли, в этом случае выражение примет вид

$$[\text{H}^+] = K(\text{HCH}_3\text{COO}) \cdot \frac{C(\text{кислоты})}{C(\text{соли})}.$$

Взяв $-\lg$ этого выражение, получим

$$-\lg[\text{H}^+] = -\lg K(\text{HCH}_3\text{COO}) - \lg \frac{C(\text{кислоты})}{C(\text{соли})}$$

или

$$\text{pH} = \text{p}K(\text{HCH}_3\text{COO}) - \lg \frac{C_{\text{к}}}{C_{\text{с}}} . \quad (2)$$

Подставив числовое значение, получим

$$\text{pH} = 4,76 - \lg \frac{1}{1} = 4,76.$$

2. При добавлении в эту смеси 0,01 моль HCl $C(\text{соли})$ уменьшится на эту величину, а $C(\text{кислоты})$ увеличится (см. реакции выше), тогда

$$pH = 4,76 - \lg \frac{1 + 0,01}{1 - 0,01} = 4,74.$$

3. При добавлении в эту смесь 0,01 моль щелочи получим

$$pH = 4,76 - \lg \frac{1 - 0,01}{1 + 0,01} = 4,78.$$

4. Разбавим смесь в 100 раз, тогда

$$pH = 4,76 - \lg \frac{1 \cdot 10^{-2}}{1 \cdot 10^{-2}} = 4,76.$$

Пример 3. Те же операции проделать для 1М раствора аммонийной буферной смеси, если $K(NH_4OH) = 1,75 \cdot 10^{-5}$.

Аналогично рассуждая, получим:

$$pH = 14 - pK(NH_4OH) + \lg \frac{C_{\text{осн.}}}{C_{\text{соли}}}, \quad (3)$$

$$pH = 14 - 4,75 + \lg \frac{1}{1} = 9,25,$$

тогда при добавлении к смеси 0,01 моль щелочи

$$pH = 14 - 4,75 + \lg \frac{1 + 0,01}{1 - 0,01} = 9,25 + 0,02 = 9,27;$$

при добавлении 0,01 моль кислоты

$$pH = 14 - 4,75 + \lg \frac{1 - 0,01}{1 + 0,01} = 9,23;$$

при разбавлении в 100 раз

$$pH = 14 - 4,75 + \lg \frac{1 \cdot 10^{-2}}{1 \cdot 10^{-2}} = 9,25.$$

Примеры буферных смесей и значения pH их 1М растворов даны в условии к задачам для самостоятельной подготовки (задача 2).

1.8. Образование и растворение осадков

В аналитической практике осаждение считается полным, если концентрация осаждаемого иона в растворе станет не более 10^{-6} моль/дм³ (10^{-5} моль/дм³ допускается как исключение при достаточно высоком значении ПР осадка).

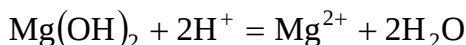
ПР осадка – это произведение концентраций ионов (ПК), образующих осадок, в насыщенном растворе ($T = \text{const}$).

Каждое малорастворимое вещество имеет постоянное значение ПР ($T = \text{const}$) (справочные величины).

Если концентрации растворов смешиваемых реагентов малы ($ПК < ПР$), то выпадение осадка не наблюдается. Такие растворы называют ненасыщенными.

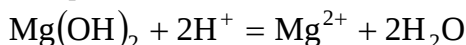
Если $ПК > ПР$, то избыточные количества ионов, которые образуют осадок, выше их концентраций в насыщенном растворе (для которого $ПК = ПР$). Подобные растворы называют пересыщенными. Они неустойчивы и при малейшем внешнем воздействии (перемешивание, встряхивание и т.п.) переходят в стабильный насыщенный раствор, что сопровождается выделением осадка, т.е. главным условием образования осадка является соотношение $ПК > ПР$, достигаемое при достаточных концентрациях осаждаемых ионов.

Условием растворения осадка должно быть достижение соотношения $ПК < ПР$ при добавлении подходящего растворителя к осадку; например, в реакции

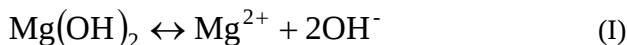


происходит связывание гидроксоанионов осадка с катионами кислоты H^+ в слабый электролит H_2O , в результате ионное произведение $[\text{Mg}^{2+}][\text{OH}^-]^2$ становится меньше $ПР[\text{Mg}(\text{OH})_2]$. Раствор делается ненасыщенным, поэтому осадок растворяется.

Таким образом, чтобы растворить какой-либо осадок, нужно связать один из отдаваемых им в раствор ионов в более слабое растворимое соединение (H_2O и т.п.) или в газообразное соединение (CO_2 и т.п.), т.е. с более прочными химическими связями, чем связи в осадке, например, для вышеприведенной реакции



растворение осадка при достаточном количестве кислоты будет полным, если концентрация OH^- в системе



будет выше, чем в системе



I. $ПР[\text{Mg}(\text{OH})_2] = [\text{Mg}^{2+}] \cdot [\text{OH}^-]^2 = 10^{-2}$, тогда
X моль 2x моль

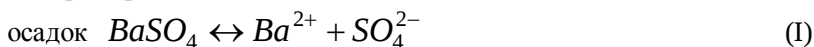
$$x \cdot (2x)^2 = 10^{-12}, \text{ откуда } x = \sqrt[3]{\frac{10^{-12}}{4}} = 6,3 \cdot 10^{-5},$$

$$[OH^-] = 2x = 1,2 \cdot 10^{-4} \text{ моль/дм}^3.$$

$$\text{II. } H_2O \leftrightarrow H^+ + OH^-; K_{H_2O} = [H^+][OH^-] = 10^{-14}, \text{ откуда}$$

$[OH^-] = 10^{-7} \text{ моль/дм}^3$. Таким образом, в H_2O гидроксоанионы связаны сильнее, чем в $Mg(OH)_2$, следовательно, равновесие (I) смещается вправо, что приводит к растворению осадка.

Если при добавлении к осадку какого-то растворителя слабый электролит не образуется, то осадок не растворяется, например, в кислотно-основном методе анализа сталкиваемся с осаждением катионов 2-й аналитической группы (Ca^{2+} , Sr^{2+} , Ba^{2+}) в виде сульфатов $CaSO_4$, $SrSO_4$, $BaSO_4$. При добавлении избытка сильных кислот эти сульфаты не растворяются, т.к. ионы осадка не могут быть связаны в более слабый электролит, например,



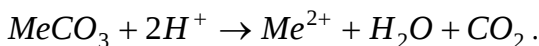
возможные продукты $BaCl_2$ и H_2SO_4 – сильные электролиты, т.е. равновесие (I) не смещается, следовательно, осадок не растворяется. Поэтому по ходу анализа приходится путем длительных операций переводить сульфаты в растворимые в кислотах карбонаты.

1.9. Влияние различных факторов на полноту осаждения

Кроме значения ПР (осадка) на полноту осаждения влияют и другие факторы.

1.9.1. Влияние pH на полноту осаждения

Более полное осаждение каждого осадка при проведении качественного анализа достигается при определенном значении pH растворов, которое указано в инструкции. Например, в кислых растворах невозможно осадить карбонаты 2-й аналитической группы ($CaCO_3$, $SrCO_3$, $BaCO_3$), т.к. происходит реакция их растворения:



Особо важное значение имеет pH при осаждении гидроксидов щелочами; например, интервал pH осаждения амфолитов (амфотерных гид-

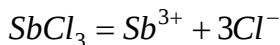
роксидов) узок, т.к. они за пределами этого интервала растворяются в избытке как кислот, так и щелочей.

Малорастворимые кислоты (H_2WO_4 и др.) осаждаются только при низких значениях рН, т.к. в щелочах эти кислоты переходят в растворимые соли и т.д.

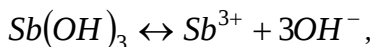
Прежде чем приступить к практическому осаждению гидроксидов, нужно рассчитать интервал рН, в котором наблюдается более полное осаждение.

Пример 4. Определить интервал рН осаждения гидроксида сурьмы (III) из 0,01М раствора $SbCl_3$, если $PP[Sb(OH)_3] = 10^{-42}$.

Решение



0,01 моль 0,01 моль



$[Sb^{3+}]$ примем равной $[Sb^{3+}]$ в $SbCl_3$. Обозначим $[OH^-] = 3x$, тогда

$$PP[Sb(OH)_3] = [Sb^{3+}][OH^-]^3 = 10^{-2} \cdot (3x)^3 = 10^{-42},$$

отсюда $x = \sqrt[3]{\frac{10^{-42}}{10^{-2} \cdot 27}} = 1,55 \cdot 10^{-14};$

$$[OH^-] = 3x = 4,6 \cdot 10^{-14} \text{ моль/дм}^3$$

$$pOH = -\lg 4,6 \cdot 10^{-14} = 13,3;$$

$$pH = 14 - 13,3 = 0,7 \text{ (начало осаждения).}$$

Осаждение считается полным, если концентрация осаждаемого иона в растворе не более чем 10^{-6} моль/дм³.

Подставив в выражение ПР эту величину $[Sb^{3+}]$, получим:

$$PP[Sb(OH)_3] = [Sb^{3+}][OH^-]^3 = 10^{-6} \cdot (3x)^3 = 10^{-42}, \quad \text{тогда}$$

$$x = \sqrt[3]{\frac{10^{-42}}{27 \cdot 10^{-6}}} = 3,33 \cdot 10^{-13};$$

$$[OH^-] = 3x = 10^{-12} \text{ моль/дм}^3;$$

$$pOH = -\lg 10^{-12} = 12;$$

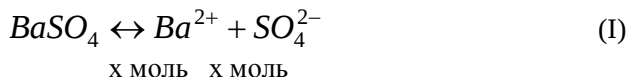
$pH = 14 - 12 = 2$, следовательно, осадок $Sb(OH)_3$ выделяется даже из очень кислых растворов $SbCl_3$.

1.9.2. Влияние избытка осадителя на полноту осаждения

Из курса «Общая химия» известно, что в присутствии одноименных ионов любой электролит становится более слабым. Это правило распространяется и на полноту осаждения, т.к. один из ионов осадителя является одноименным, то растворимость осадка в присутствии избытка осадителя уменьшается.

Пример 5. Вычислить растворимость $BaSO_4$ ($PP = 10^{-10}$) в воде и в 0,01M растворе Na_2SO_4 .

Вычислим растворимость $BaSO_4$ в воде:

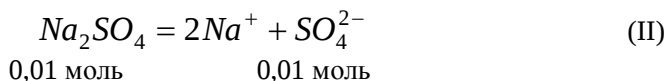


$$PP(BaSO_4) = [Ba^{2+}][SO_4^{2-}] = x \cdot x = 10^{-10}, \text{ отсюда}$$

$$x = \sqrt{PP} = \sqrt{10^{-10}} = 10^{-5}, \text{ т.е.}$$

растворимость осадка в воде $S = 10^{-5}$ моль/дм³.

Вычислим растворимость $BaSO_4$ в растворе Na_2SO_4 :



Ион осадителя SO_4^{2-} является одноименным осадку, поэтому растворимость $BaSO_4$ будем определять исходя из концентрации Ba^{2+} , концентрация ионов $[SO_4^{2-}]$ определяется как сумма его концентраций из уравнения (I) и (II), но т.к. при диссоциации Na_2SO_4 конц. $SO_4^{2-} \gg [SO_4^{2-}]$ при диссоциации $BaSO_4$, при расчете $[Ba^{2+}]$ учтем $[SO_4^{2-}]$ только из уравнения (II).

$$10^{-10} = x \cdot 10^{-2}, \text{ отсюда}$$

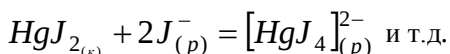
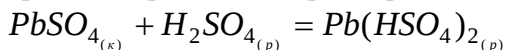
$$x = [Ba^{2+}] = 10^{-8} \text{ моль/дм}^3.$$

Вычислим, во сколько раз уменьшилась растворимость осадка:

$$n = \frac{10^{-5}}{10^{-8}} = 10^3.$$

Вывод: В присутствии 0,01 моль/дм³ одноименных ионов растворимость осадка BaSO₄ уменьшилась в 1000 раз.

На практике избыток осадителя обычно не превышает полуторократного количества от расчетного (50%), т.к. в некоторых случаях в присутствии большого количества одноименных ионов могут идти побочные реакции, приводящие к растворению осадка, например:



1.9.3. Понятие об активности электролита.

Ионная сила растворов. Влияние на растворимость осадков одноименных ионов и солевого эффекта

В первом приближении можно принять, что в водном растворе молекулы сильных электролитов полностью диссоциируют на ионы, т.е. степень диссоциации $\alpha_{теор} \approx 1$.

При опытном измерении α , например методом электропроводности, оказалось, что даже для самых сильных электролитов

$$\alpha_{оп} < \alpha_{теор},$$

более того, в химических реакциях электролиты ведут себя в соответствии со значением $\alpha_{оп}$ (обычно это значение называют кажущейся степенью диссоциации $\alpha_{каж}$). Ученый Оствальд ввел понятие об активности электролитов a

$$a = c \cdot f_a, \quad (4)$$

где c – концентрация электролита, моль/дм³;

f_a – коэффициент активности.

В 1921 г. американские ученые Льюис и Рендал ввели понятие ионной силы μ и вывели закон:

|| Коэффициент активности (f_a) электролита один и тот же во всех разбавленных растворах, имеющих одинаковую ионную силу (μ)

Ионная сила μ выражается полусуммой произведения концентраций всех ионов в растворе на квадрат заряда иона

$$\mu = \frac{1}{2} (C_1 Z_1^2 + C_2 Z_2^2 + \dots C_n Z_n^2). \quad (5)$$

Например, ионная сила 0,1М раствора HCl в 0,2М растворе CaCl₂ равна

$$\begin{aligned} \mu &= \frac{1}{2} (C_{H^+} \cdot Z_{H^+}^2 + C_{Ca^{2+}} \cdot Z_{Ca^{2+}}^2 + C_{Cl^-} Z_{Cl^-}^2) = \\ &= \frac{1}{2} (10^{-1} \cdot 1^2 + 2 \cdot 10^{-1} \cdot 2^2 + 5 \cdot 10^{-1} \cdot 1^2) = 0,7. \end{aligned}$$

Зависимость между значениями μ и f_a для разбавленных растворов нашли в 1923 году ученые Дебай и Хюккель:

$$\text{если } \mu < 0,05, \text{ то } -\lg f_a = 0,5 Z^2 \sqrt{\mu}. \quad (6)$$

Для концентрированных растворов зависимость имеет более сложный вид. При $\mu > 0,05$ значения f_a представлены в табл. 8.5.

1.9.4. Солевой эффект

Если в систему осадок $\leftrightarrow$ раствор вводить сильные электролиты, в составе которых отсутствуют одноименные ионы, то растворимость осадка повышается. Это явление называют «солевым эффектом».

Например, растворимость $PbSO_4$ в присутствии KNO_3 , $NaNO_3$ и т.п. повышается и тем сильнее, чем больше концентрация добавляемых солей.

Этот факт трудно подтвердить, если в расчетах вместо активностей соответствующих молекул или ионов использовать значения концентраций:

$$PP(PbSO_4) = [Pb^{2+}][SO_4^{2-}].$$

Заменим концентрации активностями $a = c \cdot f_a$, тогда

$$PPa(PbSO_4) = [Pb^{2+}][SO_4^{2-}] \cdot f_a(Pb^{2+}) \cdot f_a(SO_4^{2-}), \text{ отсюда}$$

$$[Pb^{2+}][SO_4^{2-}] = \frac{PPa(PbSO_4)}{f_a(Pb^{2+}) \cdot f_a(SO_4^{2-})}.$$

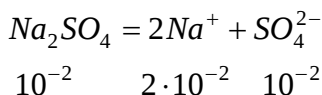
При введении в раствор любых ионов ионная сила μ в соответствии с уравнением (5) повышается, а коэффициент активности в соответствии с уравнением (6) уменьшается, следовательно, произведение $[Pb^{2+}][SO_4^{2-}]$ (иначе растворимость осадка) возрастает.

Так как коэффициенты активности ионов уменьшаются и при введении в раствор одноименных ионов, но уменьшение растворимости от влияния одноименных ионов значительно превышает солевой эффект.

Пример 6. Вычислить растворимость $BaSO_4$ в 0,01М растворе Na_2SO_4 и в присутствии 0,1М раствора KNO_3 с учетом активностей. Сделать вывод о влиянии добавляемых растворов на растворимость $BaSO_4$, если $ПП_a(BaSO_4) = 1,1 \cdot 10^{-10}$.

Решение

1. Вычислим ионную силу раствора, которая определяется, главным образом, концентрацией ионов Na_2SO_4 :



По формуле (5):

$$\mu = \frac{1}{2} (C(Na^+) \cdot 1^2 + C(SO_4^{2-}) \cdot 2^2) = \frac{1}{2} (2 \cdot 10^{-2} + 4 \cdot 10^{-2}) = 0,03.$$

2. Определим значение f_a ионов Ba^{2+} и SO_4^{2-} по формуле (6):

$$-\lg f_a(Ba^{2+}) = -\lg f_a(SO_4^{2-}) = 0,5Z\sqrt{\mu} = 0,5 \cdot 2^2 \sqrt{0,03} = 3,48 \cdot 10^{-8},$$

отсюда $f_a = 0,54$.

$$\begin{aligned} ПП_a(BaSO_4) &= [Ba^{2+}][SO_4^{2-}] \cdot f_a(Ba^{2+}) \cdot f_a(SO_4^{2-}) = \\ &= x \cdot 10^{-2} \cdot (5,4 \cdot 10^{-1})^2 = 1,1 \cdot 10^{-10}, \end{aligned}$$

откуда

$$x = \frac{1,1 \cdot 10^{-10}}{2,92 \cdot 10^{-4}} = 3,8 \cdot 10^{-8} \text{ моль/дм}^3,$$

т.е. по сравнению с растворимостью в воде (см. расчет в примере 5) растворимость в 0,01М раствора Na_2SO_4 уменьшилась не в 1000 раз, а в

$$\frac{10^{-5}}{3,8 \cdot 10^{-8}} = 263 \text{ раза.}$$

3. Определим ионную силу раствора в присутствии 0,1М раствора KNO_3 :

$$\mu = \frac{1}{2} (C(K^+) \cdot 1^2 + C(NO_3^-) \cdot 1^2) = \frac{1}{2} (0,1 \cdot 1^2 + 0,1 \cdot 1^2) = 0,1,$$

$$-\lg f_a = 0,5 \cdot 2^2 \sqrt{0,1} = 0,66,$$

$$f_a = 0,44.$$

Определим растворимость $BaSO_4$:

$$PP_a(BaSO_4) = [Ba^{2+}][SO_4^{2-}] \cdot f_a(Ba^{2+}) \cdot f_a(SO_4^{2-}) =$$

$$x^2 \cdot 0,44^2 = 1,1 \cdot 10^{-10},$$

$$x = 2,4 \cdot 10^{-5} \text{ моль/дм}^3.$$

Растворимость $BaSO_4$ в присутствии 0,1М раствора KNO_3 увеличится в $\frac{2,4 \cdot 10^{-5}}{10^{-5}} = 2,4$ раза.

При совместном присутствии в растворе 0,01М раствора Na_2SO_4 и 0,1М раствора KNO_3

($\mu = 0,13$; $f_a = 0,43$; $x \approx 2,4 \cdot 10^{-5} \text{ моль/дм}^3$) растворимость $BaSO_4$ уменьшится в $\frac{263}{2,4} = 110$ раз.

1.10. Дробное осаждение

В аналитической практике нередки случаи, когда реагент образует осадки с несколькими ионами раствора, например, при действии групповых реагентов (см. ниже). В первую очередь в осадок выпадают менее растворимые осадки.

Пример 7. На раствор, содержащий 1 моль Ba^{2+} и 10^{-2} моль Ca^{2+} , действуют оксалатом аммония $(NH_4)_2C_2O_4$. Какой катион будет осаждаться первым? Определите его массовую долю к моменту, когда начнется осаждение другого иона, если

$$PP(BaC_2O_4) = 1,1 \cdot 10^{-7}; \quad PP(CaC_2O_4) = 2,3 \cdot 10^{-9}.$$

Решение: Судя по значениям ПР первым должен осаждаться Ca^{2+} , но $[Ba^{2+}] \gg [Ca^{2+}]$, поэтому определим сначала момент, когда начнут осаждаться оба катиона. Обычно общее соосаждение начинается при равных концентрациях общих ионов, в данном случае $C_2O_4^{2-}$.

Из уравнений ПР обоих осадков следует:

$$[C_2O_4^{2-}] = \frac{PP(BaC_2O_4)}{[Ba^{2+}]}; \quad [C_2O_4^{2-}] = \frac{PP(CaC_2O_4)}{[Ca^{2+}]}$$

При равных левых частях равны правые части, т.е.

$$\frac{1,1 \cdot 10^{-7}}{x} = \frac{2,3 \cdot 10^{-9}}{10^{-2} \text{ (по условию)}}, \text{ откуда } x = 0,5.$$

Следовательно, совместное осаждение обоих осадков начнется при $[Ba^{2+}] = 0,5 \text{ моль/дм}^3$. К этому моменту будет осаждено $\frac{0,5}{1,0} = 0,5 (50\%) Ba^{2+}$.

1.11. Соосаждение примесей

Осадок увлекает с собой посторонние вещества из растворов за счет следующих эффектов:

– окклюзия – процесс захвата примесей внутрь растущих кристаллов основного компонента;

– изоморфное соосаждение – процесс образования «смешанных кристаллов» ионами основного компонента и ионами примесей, имеющих близкие радиусы. Например, осадок сульфата бария может увлекать с собой из раствора примеси перманганата калия, т.к. эти вещества изоморфны, т.е. образуют совместную пространственную кристаллическую решетку;

– соосаждение с образованием химических соединений между осаждаемым веществом и примесями. Например, в присутствии примесей Fe^{3+} , Ba^{2+} осаждается не в виде $BaSO_4$, а комплексного сульфата $Ba_3[Fe(SO_4)_3]_2$. Такие примеси надо удалять до осаждения основного вещества; например, можно предварительно осадить Fe^{3+} в виде $Fe(OH)_3$ действием гидроксида аммония. Осадок отфильтровать и только после этого осадить $BaSO_4$;

– соосаждение в результате поверхностной адсорбции примесей осадком, например, при образовании рыхлых амфотерных осадков с развитой поверхностью ($Fe(OH)_3$, $Al(OH)_3$, $SiO_2 \cdot n H_2O$ и т.п.).

Для удаления примесей часто используют прием переосаждения; например, осадок CaC_2O_4 , содержащий примеси MgC_2O_4 , растворяют в HCl , раствор нейтрализуют и переосаждают Ca^{2+} оксалатом аммония. Переосаждение происходит при меньших концентрациях ионов Mg^{2+} по сравнению с исходным раствором.

В качественном анализе к этой операции почти не прибегают, т.к. при промывании осадка большая часть примесей десорбируется, вымывается и удаляется, поэтому примеси не мешают дальнейшему ходу анализа.

1.12. Специфичность аналитических реакций.

Дробный и систематический анализ

Специфической называют такую реакцию, которая позволяет обнаружить один конкретный ион (вещество). К специфическим можно отнести реакцию обнаружения катиона аммония в растворе в присутствии любых других ионов: $NH_4^+ + OH^- \rightarrow H_2O + NH_3 \uparrow$ по характерному запаху аммиака или по покраснению влажной фенолфталеиновой бумажки в парах NH_3 .

Другие специфические реакции описаны в практических работах (см. ниже).

Анализ с использованием специфических реакций называют **дробным анализом** (не путать с дробным осаждением). Он прост и доступен, т.к. проводится в отдельных порциях исследуемого раствора. При этом не имеет значение порядок обнаружения ионов.

В большинстве случаев реагенты дают сходный внешний эффект с целой группой определяемых ионов. Такой реагент называется **групповым**, а анализ с участием групповых реагентов называют **систематическим**.

Требования к групповым реагентам:

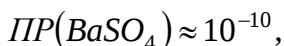
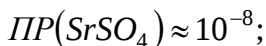
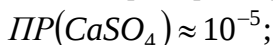
- при действии группового реагента на определенную группу ионов должны получаться четко выраженные осадки, имеющие близкую растворимость;
- полученные осадки должны легко растворяться в избытке растворителя и, как правило, в кислоте;
- избыток реагента не должен мешать дальнейшему ходу анализа.

Например, при обнаружении 2-й группы катионов Ba^{2+} , Sr^{2+} , Ca^{2+} можно получить осадки при действии следующих реагентов:



При выборе группового реагента из трех рассуждаем следующим образом:

Анионы SO_4^{2-} (растворимые сульфаты или H_2SO_4) с указанными катионами дают разнорастворимые осадки:



поэтому в ходе анализа можем «недооткрыть» Ca^{2+} – катионы. Кроме того, эти сульфаты как соли сильной кислоты трудно перевести в раствор из-за их плохой растворимости.

Анионы PO_4^{3-} (растворимые фосфаты или H_3PO_4) также нежелательны в качестве группового реагента, т.к. избыток анионов PO_4^{3-} в растворе мешает дальнейшему ходу анализа.

Анионы CO_3^{2-} (растворимые карбонаты) подходят в качестве группового реагента на катионы 2-й аналитической группы, т.к. карбонаты CaCO_3 , SrCO_3 , BaCO_3 имеют, во-первых, довольно малые и близкие значений $\text{PP}(\sim 10^{-9})$, во-вторых, легко растворяются в кислотах, в-третьих, не мешают дальнейшему ходу анализа.

В практической части предложена схема анализа катионов I–VI аналитических групп.

1.13. Общие правила безопасной работы в лаборатории аналитической химии

1. Во время работы в лаборатории требуется соблюдать чистоту и порядок, строго следовать правилам техники безопасности.

2. Работа должна быть организована так, чтобы во время длительных лабораторных операций (отстаивание, декантирование, центрифугирование, нагревание и т.п.) одновременно можно было выполнять другие операции.

3. Нагревание и выпаривание растворов ведут на водяной бане, т.к. нагревание на сильном огне ведет к разбрызгиванию ИР.

4. Когда требуется определить запах раствора, легким движением руки направляют струю воздуха от сосуда к себе.

5. При работе с центрифугой следует соблюдать следующие предосторожности:

- помещать в гнезда уравновешенные пробирки и равномерно заполнять их центрифугируемой смесью. Если пробирка со смесью одна, то вторую заполняют таким же объемом воды и размещают обе пробирки симметрично;

- перед центрифугированием необходимо закрывать центрифугу крышкой и ни в коем случае не включать ток при открытой крышке;

- приводить в движение вращающуюся часть центрифуги постепенно, пользуясь реостатом, и плавно доводить движение до требуемой скорости;

- по окончании центрифугирования сначала следует выключить ток, подождать до полной остановки вращения и лишь после этого открывать крышку центрифуги;

- запрещается работать с неисправной аппаратурой;
 - запрещается останавливать центрифугу рукой или каким-нибудь предметом;
 - при одновременном центрифугировании нескольких пробирок следует гильзы центрифуги и пробирки пронумеровать.
6. Реактивы, воду, газ и электричество расходовать экономно.
 7. Все работы с веществами, образующими дымы, туманы, вредные или неприятно пахнущие пары и газы (аммиак, концентрированные кислоты, органические растворители и т.п.), следует проводить в вытяжном шкафу (иначе кратко «под тягой»).
 8. Отработанные кислоты, сернистые соединения, соединения ртути, серебра, растворы галогенов и т.п. сливают в специально предназначенные для этого склянки, снабженные соответствующими этикетками.
 9. Строго соблюдать правила общей и противопожарной безопасности при работе в химической лаборатории, с которыми студент знакомится перед началом работы и расписывается в журнале по технике безопасности.
 10. При ожоге пламенем, кислотами, щелочами, отравлении реактивами или газами следует немедленно обратиться к преподавателю или дежурному лаборанту для оказания первой помощи. В более тяжелых случаях к пострадавшему должен быть немедленно вызван врач.
 11. По окончании работы студент обязан привести в порядок рабочее место, отключить приборы, проверить водопроводные краны.

2. КАТИОНЫ I (Ag^+ , Hg_2^{2+} , Pb^{2+}) И II (Ba^{2+} , Sr^{2+} , Ca^{2+}) АНАЛИТИЧЕСКИХ ГРУПП

2.1. Общая характеристика катионов I группы

Валентности и степени окисления

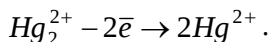
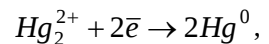
Элементы, образующие катионы I аналитической группы, относятся к d- и p-электронным семействам периодической системы Д.И. Менделеева.

В атоме серебра в d-подуровне предвнешнего слоя находится десять спаренных электронов, а во внешнем – один s-электрон ($4d^{10}5s^1$), поэтому валентность серебра равна единице, а степень окисления в соединениях – +1.

Атом ртути в невозбужденном состоянии имеет нульвалентное состояние ($5d^{10}6s^2$), в возбужденном – валентность ртути равна двум ($5d^{10}6s^16p^1$). Степень окисления ртути в соединениях равна +2 (Hg^{2+})

и формально +1 в катионе $Hg_2^{2+}(-Hg - Hg-)$. Эти катионы относятся к разным аналитическим группам в зависимости от свойств их соединений.

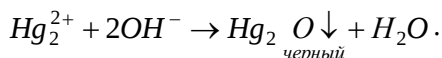
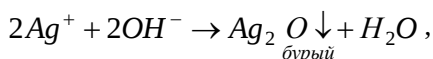
Для катиона Hg_2^{2+} характерны реакции диспропорционирования:



Свинец в невозбужденном состоянии атома имеет два неспаренных р-электрона и проявляет валентность, равную двум ($6S^26p^2$). В возбужденном состоянии атома ($6S^16p^3$) валентность равна четырем. В соединениях свинец проявляет степени окисления +2 и +4. В ходе анализа свинец, как правило, имеет степень окисления +2.

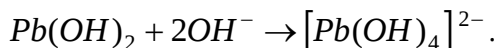
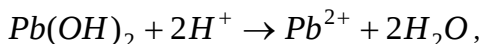
Гидроксиды

Гидроксиды серебра и ртути (I) в момент образования распадаются до оксидов:



Эти оксиды имеют основные свойства, поэтому не растворяются в избытке щелочей.

Гидроксид свинца (II) проявляет амфотерные свойства и довольно легко растворяется как в кислотах (учесть, что в HCl и H_2SO_4 образуются нерастворимые соли $PbCl_2$ и $PbSO_4$), так и в избытке щелочей:



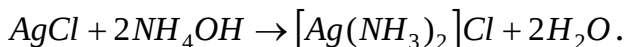
Комплексообразование

Особенно характерно для d-элементов серебра и ртути, атомы которых имеют сложное электронное строение; например, катионы серебра из осадка переводят в раствор в виде комплекса $[Ag(NH_3)_2]^+$, катион Hg_2^{2+} в ходе анализа образует комплекс $[NH_2Hg]Cl$ и т.д. Комплексные соединения свинца как элемента главной подгруппы менее устойчивы.

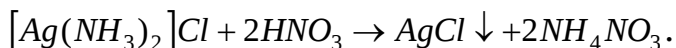
2.2. Действие группового реагента на катионы I аналитической группы

В кислотно-основном методе анализа групповым реагентом на катионы I группы является хлороводородная кислота, которая с указанными катионами образует белые нерастворимые осадки $AgCl$, Hg_2Cl_2 , $PbCl_2$.

Белый творожистый осадок $AgCl$ нерастворим в разбавленных азотной и серной кислотах, но легко растворяется в растворе аммиака, образуя аммиачный комплекс:

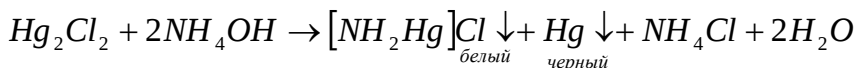


При добавлении HNO_3 комплекс разрушается



Осаждение $AgCl$ проводят при $pH < 7$, т.к. при $pH > 7$ образуется темно-бурый осадок Ag_2O .

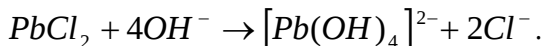
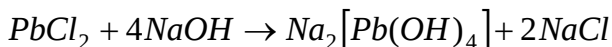
Hg_2Cl_2 не растворяется в кислотах и щелочах. При действии раствора аммиака образуется белый осадок хлорида мономеркураммония и черный осадок свободной ртути.



Эта реакция используется в аналитической химии для обнаружения катиона Hg_2^{2+} .

Осаждение Hg_2Cl_2 проводят в кислой среде, т.к. в щелочной среде образуется черный осадок Hg_2O , а в аммиачной среде – элементарная ртуть.

$PbCl_2$ частично растворяется в горячей воде и хорошо – в растворах щелочей



Его растворимость в горячей воде используют для отделения от $AgCl$ и Hg_2Cl_2 . При охлаждении раствора $PbCl_2$ вновь выпадает осадок.

2.3. Общая характеристика катионов II группы

Валентности и степени окисления

Элементы, образующие катионы II аналитической группы, относятся к s-элементам 2-й группы периодической системы Д.И. Менделеева.

В невозбужденном состоянии их атомы нульвалентны (ns^2), в возбужденном – двухвалентны (ns^1np^1).

В соединениях эти элементы проявляют степень окисления, равную +2.

Гидроксиды

$\text{Э}(\text{OH})_2$ имеют ограниченную растворимость в воде, возрастающую от $\text{Ca}(\text{OH})_2$ к $\text{Ba}(\text{OH})_2$, но так как растворенные молекулы практически полностью диссоциируют на ионы, то эти гидроксиды относят к щелочам.

Комплексообразование и редокс свойства

Как и для других S-элементов, катионы II аналитической группы не участвуют в окислительно-восстановительных процессах, а также не образуют устойчивые комплексные соединения.

2.4. Анализ смеси катионов I и II аналитических групп

Отделение катионов I группы

В коническую центрифужную пробирку помещают 2 капли концентрированной HCl (12Н) и прибавляют при перемешивании 10–12 капель исследуемого раствора (ИР) вместе с взмученным в нем осадком (если он присутствует). Осадок центрифугируют и проводят проверку на полноту осаждения. Пробу на полноту осаждения проводят следующим образом: к прозрачному раствору добавляют одну избыточную каплю 2Н раствора HCl . Если раствор остается прозрачным, то осаждение полное. Если от капли остается мутный след, то к раствору прибавляют еще несколько капель 2Н раствора HCl . Содержимое пробирки осторожно перемешивают стеклянной палочкой и вновь центрифугируют.

Прозрачный раствор осторожно при помощи пипетки переносят в чистую пробирку, стараясь не взмутить осадок, поэтому не нужно отделять весь раствор, содержащий катионы II группы. Эту пробирку снабжают этикеткой с надписью «раствор 2–1(II)».

Осадок хлоридов катионов I группы для полного отделения от II группы промывают дистиллированной водой, для чего к осадку добавляют 8–10 капель воды и 1 каплю 2Н раствора HCl , для уменьшения растворимости PbCl_2 перемешивают стеклянной палочкой, центрифугируют, жидкость с осадка осторожно удаляют пипеткой и выбрасывают.

Операцию можно повторить еще 1–2 раза. Пробирку с осадком снабжают этикеткой с надписью «осадок 2–1(I)».

Осадок 2–1 (I)	Раствор 2–1 (II)
$AgCl, Hg_2Cl_2, PbCl_2$	$Ca^{2+}, Sr^{2+}, Ba^{2+}$ – катионы (часть Pb^{2+} из 1 группы), избыток HCl

Обнаружение Pb^{2+} и удаление $PbCl_2$

Осадок 2–1 (I) обрабатывают 10 каплями дистиллированной воды и нагревают, при этом часть $PbCl_2$ растворяется. Горячий раствор быстро отделивают от осадка, переносят в чистую пробирку, которую снабжают этикеткой «раствор 2–2».

Раствор 2–2 испытывают на присутствие Pb^{2+} в соответствии с частными реакциями 2.1 –1 или 2.1 – 2.

Частные реакции 2 – 1	Результаты реакции с раствором 2 – 2
2–1.1. 1–2 капли раствора соли $Pb(II)$, имеющейся в лаборатории, вносят в пробирку и добавляют 1–2 капли раствора, хромата или дихромата калия, наблюдают образование малорастворимого хромата свинца (II) желтого цвета ($IP=1,8 \cdot 10^{-14}$) $Pb^{2+} + CrO_4^{2-} \rightarrow PbCrO_4 \downarrow \text{ или }$ $Pb^{2+} + Cr_2O_7^{2-} + H_2O \rightarrow 2PbCrO_4 \downarrow + 2H^+$ Осадок легко растворяется в растворах щелочей (см. выше), малорастворим в разбавленной азотной кислоте и практически нерастворим в аммиаке и уксусной кислоте. 2–1.2. К 1–2 каплям раствора соли $Pb(II)$ добавляют 1–2 капли раствора KJ, наблюдают образование желтого осадка: $Pb^{2+} + 2J^- = PbJ_2.$ К осадку добавляют несколько капель воды и 2Н раствора PCl_3COO и нагревают. При этом осадок растворяется, но при погружении пробирки в холодную воду PbJ_2 снова выпадает в виде красивых блестящих золотых кристаллов («золотой дождь»)	Реакции 2–1.1 или 2–1.2 проводят, заменив соль $Pb(II)$ на несколько капель раствора 2–2. Если желтые осадки образуются, то в этой графе ставят знак «+», что свидетельствует о наличии в ИР катионов свинца. В противном случае ставят знак «–».

Если Pb^{2+} присутствует, его полностью удаляют из осадка 2–1 (I). Для этого в пробирку с осадком вносят 2–3 см³ дистиллированной воды и нагревают на водяной бане почти до кипения. Быстро центрифугируют, центрифугат с $PbCl_2$ выбрасывают. Промывание осадка горячей водой следует делать несколько раз до полного растворения $PbCl_2$ (проба на отсутствие ионов Pb^{2+} в промывной жидкости в соответствии с вышеуказанными частными реакциями 2–1.1 или 2–1.2).

Промытый от $PbCl_2$ осадок снабжают этикеткой «осадок 2– 2».

Осадок 2 – 2

$AgCl, Hg_2Cl_2$.

Отделение Ag^+ и обнаружение $[Hg_2]^{2+}$

К осадку 2–2 прибавляют, в зависимости от его количества, 4–8 капель концентрированного 25%-ного раствора NH_4OH и хорошо перемешивают. При этом $AgCl$ растворяется с образованием комплексного иона $[Ag(NH_3)_2]^+$, а осадок Hg_2Cl_2 превращается в смесь $[NH_2Hg]Cl + Hg$ черного цвета в соответствии с частной реакцией 2–2.

Частная реакция 2 – 2	Результаты реакции с осадком 2 – 2
К 1–2 каплям раствора Hg_2^{2+}, имеющегося в лаборатории, добавляют 1–2 капли 2Н раствора HCl. Наблюдают образование белого осадка Hg_2Cl_2. Осадок обрабатывают несколькими каплями концентрированного раствора аммиака и наблюдают образование черного осадка: $Hg_2Cl_2 + 2NH_4OH \rightarrow (HgNH_2Cl + Hg) \downarrow + NH_4^+ + Cl^- + 2H_2O$	Если при добавлении к осадку 2–2 концентрированного раствора аммиака он чернеет, то делают вывод о наличии в ИР Hg_2^{2+}–катионов

Раствор с осадка 2–2 после добавления раствора аммиака осторожно переносят в чистую пробирку, т.к. в этом растворе («раствор 2–3»)

могут содержаться катионы $[Ag(NH_3)_2]^+$. В этом растворе можно обнаружить катионы Ag^+ в соответствии с частной реакцией 2–3.

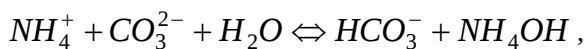
Частная реакция 2 – 3	Результаты испытания раствора 2 – 3
К 1–2 каплям раствора $AgNO_3$ добавляют 1–2 капли 2Н раствора HCl. Наблюдают образование белого творожистого осадка $AgCl$. Осадок растворяют в концентрированном растворе NH_4OH : $AgCl + 2NH_4OH \rightarrow [Ag(NH_3)_2]Cl + 2H_2O.$ К раствору добавляют каплю раствора фенолфталеина и по каплям раствор $HNO_3(1:1)$ до исчезновения красной окраски, затем еще 1–2 избыточных капли HNO_3. Наблюдают образование белого осадка $AgCl$: $[Ag(NH_3)_2]Cl + 2HNO_3 \rightarrow AgCl \downarrow + 2NH_4NO_3$	Вместо раствора $AgNO_3$ берут несколько капель раствора 2 – 3. Если после всех операций в соответствии с частной реакцией 2–3 наблюдают его помутнение, то делают вывод о наличии в ИР катионов Ag^+.

Образование карбонатов катионов II группы

Для отделения возможных примесей и части Pb^{2+} –катионов катионы II группы выделяют из раствора 2–1 (II) в виде нерастворимых в воде карбонатов, для чего предварительно раствор, содержащий избыток HCl , нужно нейтрализовать, добавляя в него по капле, с постоянным перемешиванием, концентрированный раствор NH_4OH до появления его запаха или до покраснения смоченной водой фенолфталеиновой бумажки, поднесенной к отверстию пробирки (не касаясь бумажкой краев пробирки).

Для осаждения карбонатов II группы обычно используют карбонат аммония.

Карбонат аммония как соль слабых кислоты и основания в растворе почти полностью гидролизуеться:



т.е. его раствор представляет собой аммонийную буферную смесь с $pH \sim 9,2$. При этом значение pH катионы II группы практически полностью осаждаются в виде карбонатов. При $pH < 9,2$ осаждение будет неполным. Для увеличения буферной емкости раствора к нему кроме NH_4OH , добавленного ранее для нейтрализации, добавляют 1–2 микрошпателя кристаллического NH_4Cl .

При выделении карбонатов катионов II группы не только избавляются от возможных примесей, но и концентрируют катионы, что в дальнейшем превышает предел обнаружения соответствующих катионов.

Для практического выполнения содержимое пробирки с раствором 2–1 (II) после нейтрализации раствором NH_4OH и добавления NH_4Cl нагревают на водяной бане примерно до $80^\circ C$, добавляют 8–10 капель раствора $(NH_4)_2CO_3$ с проверкой полноты осаждения. Объем добавленного раствора карбоната аммония зависит от количества присутствующих катионов II группы.

После осаждения карбонатов содержимое пробирки центрифугируют, центрифугат отделяют пипеткой и выбрасывают, а осадок промывают один раз горячей водой, центрифугируют и отделяют от промывной жидкости.

Растворение осадка карбонатов II группы

Осадок $BaCO_3$, $SrCO_3$ и $CaCO_3$ растворяют при нагревании в 8–10 каплях 2N раствора HCH_3COO . Пробирку с раствором снабжают этикеткой с надписью «раствор 2–4».

Раствор 2–4

Ba^{2+} , Sr^{2+} , Ca^{2+} – катионы

Обнаружение и отделение Ba^{2+}

В растворе 2–4 необходимо прежде всего обнаружить Ba^{2+} -ионы в соответствии с частной реакцией 2–4.

Частная реакция 2 – 4	Результаты испытания раствора 2 – 4
К 1–2 каплям раствора $BaCl_2$ добавить 1–2 капли 2Н раствора уксусной кислоты и несколько капель раствора ацетата натрия для образования ацетатного буфера (рН около 5) и 1 каплю раствора хромата или дихромата калия. Наблюдать образование желтого осадка по реакции: $2Ba^{2+} + Cr_2O_7^{2-} + H_2O \rightarrow 2BaCrO_4 \downarrow + 2H^+$ Проверить, что осадок в отличие от $PbCrO_4$ нерастворим в избытке щелочи. Осадок также нерастворим в уксусной кислоте (убедитесь в этом)	В отличие от частной реакции раствор $BaCl_2$ заменить на 1–2 капли раствора 2–4. Если желтый осадок получился при добавлении $Cr_2O_7^{2-}$ (CrO_4^{2-}) -ионов, то обязательно проверить действие на него избытка щелочи, если осадок не растворился, то можно сделать вывод о наличии в ИР катионов Ba^{2+}. В противном случае можно предположить образование $PbCrO_4$, если Pb^{2+}-ионы обнаружены в группе I

Если Ba^{2+} -ионы обнаружены, прибавляют ко всему раствору 2–4 6–10 капель 50%-ного раствора ацетата натрия до рН 4–5 (рН контролируют, нанося каплю раствора на полоску индикаторной бумаги).

После этой операции добавляют к раствору 2–4 по каплям раствор дихромата или хромата калия до тех пор, пока жидкость над осадком не окрасится в оранжево–желтый цвет. Появление окраски свидетельствует об избытке $Cr_2O_7^{2-}$ (CrO_4^{2-}) -ионов в растворе и, следовательно, о полноте осаждения Ba^{2+} -ионов.

Жидкость с осадком нагревают на водяной бане в течение 2–3 минут, центрифугируют. Жидкость осторожно пипеткой переносят в чистую пробирку и снабжают ее этикеткой с надписью «раствор 2–5», а осадок $BaCrO_4$ выбрасывают.

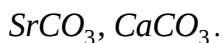
Раствор 2–5

Ca^{2+} , Sr^{2+} , $Cr_2O_7^{2-}$ – ионы

Осаждение Sr^{2+} , Ca^{2+} -ионов

В растворе 2–5 прежде всего необходимо освободиться от избытка $Cr_2O_7^{2-}$ -ионов, которые своей яркой окраской затрудняют обнаружение Sr^{2+} -ионов. Для этого прибавляют к раствору 2–3 микрошпателя сухого карбоната натрия до щелочной реакции (розовая окраска фенолфталеиновой бумажки) и нагревают содержимое пробирки на водяной бане в течение 2–3 минут. Выпавший осадок отделяют центрифугированием, промывают. Центрифугат и промывные воды отбрасывают.

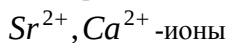
Осадок 2–3



Обнаружение и отделение Sr^{2+} -ионов

Осадок 2–3 растворяют в 4–6 каплях 2Н раствора уксусной кислоты (если раствор на вполне прозрачен, то содержимое пробирки центрифугируют и отбирают сверху прозрачную жидкость).

Раствор 2–6



В растворе 2–6 обнаруживают наличие Sr^{2+} -ионов в соответствии с условиями выполнения частной реакции 2–5.

Частная реакция 2 – 6	Результаты испытаний раствора 2 – 6
К 1–2 каплям раствора $SrCl_2$ прибавляют 2–3 капли насыщенного раствора сульфата кальция и нагревают на водяной бане. Через несколько минут наблюдают помутнение раствора по реакции $Sr^{2+} + SO_4^{2-} = SrSO_4$	Раствор $SrCl_2$ заменяют на 2–3 капли раствора 2–6 и действуют далее в соответствии с частной реакцией 2–5. Если через несколько минут раствор не помутнел, то его еще нагревают в течение 10 минут и только после этого делают заключение об отсутствии Sr^{2+} -ионов. Если осадок появился сразу, то это указывает на неполное отделение Ba^{2+} -ионов

Если Sr^{2+} -ионов присутствуют в ИР, то к оставшемуся уксуснокислому раствору 2–6 прибавляют 6–10 капель насыщенного раствора $(NH_4)_2SO_4$ и несколько капель раствора NH_4OH до появления за-

паху аммиака и нагревают в течение 10–15 минут. При этом Sr^{2+} -ионы осаждаются в виде $SrSO_4$, тогда как Ca^{2+} -ионы остаются в растворе, т.к. $ПП(CaSO_4) > ПП(SrSO_4)$. Смесь центрифугируют, центрифугат осторожно пипеткой переносят в пробирку с этикеткой «раствор 2–7», а осадок $SrSO_4$ выбрасывают.

Раствор 2–7

Ca^{2+} -ионы.

Обнаружение Ca^{2+} -ионов

В растворе 2–7 обнаруживают Ca^{2+} -ионы в соответствии с частными реакциями 2–6 или 2–7.

Частная реакция 2 – 6 и 2 – 7	Результаты испытаний раствора 2 – 7
<u>Частная реакция 2–6</u> К 1–2 каплям раствора соли Ca^{2+} добавляют 1–2 капли 2Н раствора уксусной кислоты до $pH \approx 3$ (контроль по универсальной лакмусовой бумаге), 3–4 капли раствора $(NH_4)_2C_2O_4$, нагревают и наблюдают образование белого кристаллического осадка оксалата кальция: $Ca^{2+} + C_2O_4^{2-} \rightarrow CaC_2O_4.$ Проверьте растворимость осадка в HCl и HNO_3. <u>Частная (микрористаллическая) реакция 2–7</u> На предметное стекло помещают одну каплю раствора соли Ca^{2+} и 1 каплю 2Н раствора H_2SO_4. Наблюдают выделение осадка сразу или через несколько минут. Кристаллы образовавшегося гипса $CaSO_4 \cdot 2H_2O$ рассматривают под микроскопом и зарисовывают. Отмечают образование длинных игл или пластинок, или ромбов. Эти кристаллы отличаются от мелких кристалликов $BaSO_4$ и $SrSO_4$	Соль кальция заменяют 2–3 каплями раствора 2–7 и далее действуют в соответствии с частной реакцией 2–6. Если белый осадок образовался, то его центрифугируют, промывают водой и растворяют в возможно малом объеме 2Н раствора HCl. С каплей раствора выполняют реакцию в соответствии с частной реакцией 2–7

После выполнения всех операций с используемым исходным раствором и тщательного выполнения частных реакций 2–1 и 2–7 (независимо от состава исследуемого раствора) делают вывод о наличии в растворе катионов I и II аналитических групп:

Катионы I группы:

Катионы II группы:

Оценка работы студента преподавателем в баллах

Роспись преподавателя

3. КАТИОНЫ III (Al^{3+} , Cr^{3+} , Sn^{2+} , Sn^{4+} , Zn^{2+}) и IV (Mg^{2+} , Mn^{2+} , Fe^{2+} , Fe^{3+} , Bi^{3+} , Sb^{3+} , Sb^{5+}) АНАЛИТИЧЕСКИХ ГРУПП

3.1. Общая характеристика катионов III группы

Валентности и степени окисления

Элементы, образующие катионы III аналитической группы, относятся к разным электронным семействам.

В возбужденном состоянии атома алюминия имеются три неспаренных электрона ($3s^1 3p^2$), т.е. валентность алюминия равна трем, а степень окисления его в соединениях постоянно равна +3. Олово в нормальном состоянии атома имеет два неспаренных электрона ($5p^2$), т.е. валентность равна двум, а в возбужденном – четыре неспаренных электронов ($5s^1 5p^3$) и соответственно валентность равна четырем.

Степень окисления олова в соединениях по числовым значениям совпадают с валентностями и равны +2 и +4.

Цинк относится к d–электронному семейству 2–й группы периодической системы с полностью заполненным d–электронным подуровнем ($3d^{10} 4s^2$), поэтому в возбужденном состоянии атом цинка имеет только два неспаренных электрона во внешнем энергетическом уровне ($4s^1 4p^1$), т.е. валентность равна двум, а в соединениях степень окисления его равна +2.

Атом d–элемента хрома 6–й группы по своей природе находится только в возбужденном состоянии за счет «провала» или «проскока» одного электрона с внешнего s–подуровня на предвнешний d–подуровень ($3d^5 4s^1$), т.е. высшая валентность равна шести, но степени его окисления различны: + 2, +3 и +6. В аналитической химии практическое значение имеют степени окисления +3 и +6.

Гидроксиды

Гидроксиды катионов III аналитической группы проявляют амфотерные свойства, растворяются как в кислотах, так и в избытке щелочей, но из всех амфотерных гидроксидов к III аналитической группе по кислотно-основному методу анализа отнесли только те катионы, в гидроксидов которых прочность химической связи между Н–О и О–Ме примерно одинаковы, поэтому гидроксиды легко и полностью растворяются в кислотах и щелочах. Формы существования катионов III аналитической группы зависят от значения рН раствора:

Кислая среда (рН<7): Al^{3+} , Cr^{3+} , Sn^{2+} или $[SnCl_6]^{4-}$, Sn^{4+} или $[SnCl_6]^{2-}$, Zn^{2+} , $Cr_2O_7^{2-}$

Щелочная среда (рН>7): MeO_n^{n-} или гидроксокомплексы типа $[Al(OH)_6]^{3-}$ и др., или гидроксоаквакомплексы типа $[Cr(OH)_4(H_2O)_2]^-$ и др., CrO_4^{2-} .

Комплексообразование

Катионы III аналитической группы могут образовывать комплексы с различными лигандами, например:

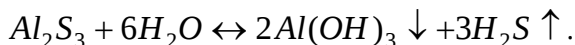
- гидроксокомплексы типа $[Zn(OH)_4]^{2-}$ и др.;
- смешанные гидроксоаквакомплексы типа $[Al(OH)_4(H_2O)_2]^-$ и др.;
- аммиакаты типа $[Zn(NH_3)_4]^{2+}$ и др.;
- ацидокомплексы типа $[SnCl_6]^{2-}$ и т.д.

Гидролиз солей

Соли катионов III аналитической группы, как образованные слабыми гидроксидами, в воде гидролизуются с образованием кислой или щелочной среды, например: $Al^{3+} + H_2O \leftrightarrow AlOH^{2+} + H^+$;
 $AlO_3^{3-} + H_2O \leftrightarrow HAlO_3^{2-} + OH^-$ и т.д.

Значение рН исходного раствора может подсказать исследователю о наличии того или иного иона.

Соли, образованные двумя слабыми гидроксидами, гидролизуются полностью, например:



Это обстоятельство следует учитывать в ходе анализа, чтобы не «потерять» тот или иной ион.

Окислительно-восстановительные свойства

Ионы алюминия и цинка не проявляют окислительно-восстановительных свойств.

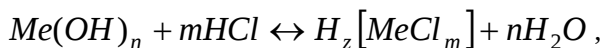
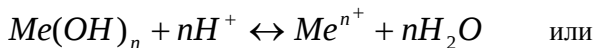
Ионы Cr(III), Sn(II) проявляют восстановительные свойства.

Ионы Sn(IV) и Cr(VI) проявляют окислительные свойства, особенно $Cr_2O_7^{2-}$ в кислой среде.

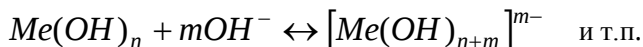
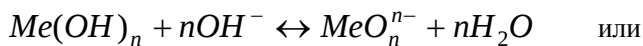
3.2. Действие группового реагента на катионы III аналитической группы

В кислотно-основном методе анализа групповым реагентом на катионы III группы являются щелочи (OH^-), образующие с указанными катионами нерастворимые в воде гидроксиды $Me(OH)_n$, например: $Al(OH)_3$, $Zn(OH)_2$, $Sn(OH)_2$, $Sn(OH)_4$ – осадки белого цвета, $Cr(OH)_3$ – осадок от серо-зеленого до фиолетового цвета в зависимости от аниона соли Cr(III).

Эти осадки легко растворяются в кислотах:



а также в щелочах:



3.3. Общая характеристика катионов IV группы

Валентности и степени окисления

Элементы, образующие катионы IV аналитической группы, относятся к различным электронным семействам. Например, магний S–элемент 2-й группы – в возбужденном состоянии атома имеет два неспаренных электрона ($2S^1 2p^1$), т.е. валентность, равную двум. В соединениях его степень окисления постоянна и равна +2 (Mg^{2+}).

Сурьма и висмут – p–элементы 5-й группы. В нормальном состоянии атомы имеют по три неспаренных электрона (pr^3), т.е. валентность, равную трем, а в возбужденном – по пять неспаренных электронов

($ns^1np^3nd^1$), т.е. валентность, равную пяти. Степени окисления этих элементов в соединениях численно совпадают с валентностью и соответственно равны +3 и +5.

Марганец и железо – d-элементы. В возбужденном состоянии атом марганца имеет семь неспаренных электронов ($3d^54s^14p^1$), т.е. валентность высшую, равную семи, но в соединениях его степени окисления изменяются от +2 до +7, причем, в кислой среде более устойчивы степени окисления +2 (Mn^{2+}) или +7 (MnO_4^-), в нейтральной +4 (MnO_2), в сильнощелочной +6 (MnO_4^{2-}).

Железо в возбужденном состоянии атома имеет шесть неспаренных электронов ($3d^44s^14p^1$), т.е. валентность, равную шести, а в соединениях его степени окисления могут иметь значения +2 (Fe^{2+}), +3 (Fe^{3+}), +6 (FeO_4^{2-}). В аналитической практике чаще других используются соединения $FeSO_4$ и $FeCl_3$.

Гидроксиды

При действии щелочей катионы IV группы образуют нерастворимые в воде гидроксиды: белый осадок $Mg(OH)_2$, слабо-розовый $Mn(OH)_2$, который окисляется на воздухе до темно-бурого осадка MnO_2 , грязно-зеленый осадок $Fe(OH)_2$, окисляющийся на воздухе до бурого осадка $Fe(OH)_3$, белый осадок $Bi(OH)_3$, белые осадки $SbO(OH)$ и $Sb(OH)_3$. $Sb(OH)_3$ обладает амфотерными свойствами, т.е. способен растворяться не только в кислотах, но в отличие от других гидроксидов катионов IV группы, и в избытке щелочей, но по ходу анализа в присутствии пероксида водорода $Sb(III)$ окисляется до $Sb(V)$ ($SbO(OH)_3$), поэтому катион Sb^{3+} отнесли не к III, а IV группе.

Комплексообразование

Наиболее выражено у железа, что используется для обнаружения его катионов даже без предварительного отделения от других ионов анализируемого раствора (см. ниже).

Гидролиз солей

Все соли указанных ионов образованы слабыми гидроксидами, поэтому гидролизуются в водных растворах с образованием сильных кислот или щелочей.

Окислительно-восстановительные свойства

Соединения $Mn(II)$, $Fe(II)$ в окислительно-восстановительных реакциях проявляют восстановительные свойства, а $Fe(III)$, $Mn(VII)$, $Bi(V)$ – окислительные.

3.4. Действие группового реагента на катионы IV аналитической группы

В качестве группового реагента для катионов IV группы по кислотно–основному методу анализа применяют щелочи (OH^-). На практике вместе со щелочами добавляют пероксид водорода, в присутствии которого в осадке могут присутствовать вещества: $\text{Mg}(\text{OH})_2$, $\text{Fe}(\text{OH})_3$, $\text{Bi}(\text{OH})_3$, $\text{SbO}(\text{OH})_3$.

3.5. Анализ смеси катионов III, IV аналитических групп

3.5.1. Предварительные наблюдения и испытания

Прежде чем приступить к разделению катионов на группы, следует провести предварительные наблюдения и испытания:

– обратить внимание на цвет раствора, так как из указанных выше катионов некоторые придают раствору характерный цвет:

Cr (III) – оттенки от серо–зеленых до фиолетовых;

Fe^{3+} – от желтого до слабо–коричневого.

Следует учитывать и сочетания указанных цветов;

– определить интервал pH раствора при помощи индикаторов, так как значение pH может указать на наличие гидролизующихся анионов или катионов;

– обратить внимание на наличие и цвет осадка в растворе, если таковой имеется в исследуемом растворе (ИР).

Предварительные наблюдения внести в таблицу.

Предварительные наблюдения ИР

Цвет ИР	
Интервал pH	
Наличие осадка и его цвет	
Предварительные заключения о наличии в ИР ионов	

Прежде чем приступить к анализу, всегда **следует четко помнить:**

– если в инструкции рекомендуется добавлять кислоту, то ее нужно добавлять до значения $\text{pH} < 7$ (контроль по индикатору: 1 каплю ИР при помощи пипетки наносят на полоску индикаторной бумаги);

– если добавляется щелочь, то до значения $\text{pH} > 7$;

– если добавляется раствор NH_4OH , то до явно выраженного запаха аммиака (или покраснение фенолфталеиновой бумажки) и т.д.

Данные указания следует строго соблюдать, так как в инструкции невозможно точно указать точное число капель добавляемого вещества из-за различного состава ИР.

В смеси катионов III, IV групп можно обнаружить катионы Fe^{2+} и Fe^{3+} «дробным методом» без предварительного разделения анализируемой смеси.

Каждая аналитическая реакция, которую нужно выполнить по ходу анализа изучаемой смеси, выполняется параллельно с так называемой частной реакцией. Условия выполнения частной реакции и ее уравнение указаны в левой графе соответствующей таблицы.

Вначале выполняется частная реакция по описанию с получением указанного эффекта, затем при тех же условиях проводится реакция с исследуемым раствором, в котором вместо раствора анализируемого иона в частной реакции добавляется такой же объем исследуемого раствора (ИР). Если в реакции с ИР получился такой же эффект, то в правой графе соответствующей таблицы ставят знак «+», если эффект отсутствует – то «–». Знаки подтверждают наличие или отсутствие обнаруживаемого иона в ИР.

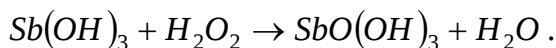
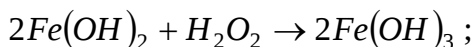
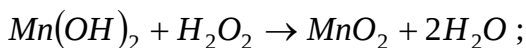
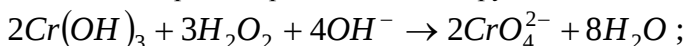
Частные реакции 3–1 и 3–2	
<u>Частная реакция 3–1 на катион Fe^{2+}</u> Один кристаллик соли FeSO_4 внести в пробирку и растворить в нескольких каплях дистиллированной воды. Одну каплю раствора нанести пипеткой на полоску фильтрованной бумаги (или предметное стекло) и по одной капле растворов 2Н HCl и $\text{K}_3[\text{Fe}(\text{CN})_6]$. Наблюдать образование синего осадка гексацианоферрата (III) железа (II) калия (турнбулева синь): $\text{Fe}^{2+} + \text{K}^+ + [\text{Fe}(\text{CN})_6]^{3-} \rightarrow \text{KFe}[\text{Fe}(\text{CN})_6]$	

<u>Частная реакция 3–2 на катион Fe^{3+}</u> Одну каплю раствора FeCl_3 нанести пипеткой на полоску фильтрованной бумаги (или предметное стекло) и по одной капле растворов 2Н HCl и $\text{K}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6]$. Наблюдать образование синего осадка гексацианоферрата (II) железа (III) калия (берлинская лазурь): $\text{Fe}^{3+} + \text{K}^+ + [\text{Fe}(\text{CN})_6]^{4-} = \text{KFe}[\text{Fe}(\text{CN})_6]$	
---	--

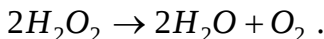
3.5.2. Отделение катионов III группы от катионов IV группы

10–12 капель исследуемого раствора вместе со взмученным осадком (если он имеется) помещают в центрифужную пробирку, прибавляют 5–6 капель раствора пероксида водорода H_2O_2 и 6–8 капель концентрированного раствора щелочи (20–25%-ный раствор NaOH или KOH).

Смесь перемешивают стеклянной палочкой и помещают пробирку в кипящую водяную баню на 3–5 минут для формирования осадка и полного окисления некоторых гидроксидов III–IV группы:



Кроме того, при нагревании разлагается избыток пероксида водорода по реакции



О завершении этой реакции свидетельствует исчезновение мелких пузырьков O_2 .

Нагревание способствует также предотвращению образования коллоидных растворов.

При разделении ионов осаждением обязательна проверка полноты осаждения. Пробу на полноту осаждения проводят следующим образом: к прозрачному раствору добавляют одну избыточную каплю раствора щелочи.

Если раствор остается прозрачным, то осаждение полное. Если от капли остается мутный след, то к раствору прибавляют еще несколько капель щелочи, содержимое пробирки перемешивают стеклянной палочкой, снова нагревают и т.д.

После полного осаждения осадок центрифугируют (см. правила работы с центрифугой), затем прозрачный раствор осторожно, при помощи пипетки переносят в чистую пробирку, стараясь не взмутить осадок, поэтому не нужно отделять весь раствор, содержащий катионы III группы.

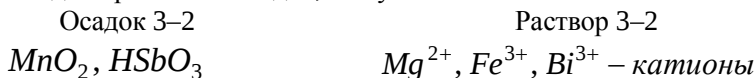
Осадок промывают дистиллированной водой, для чего к нему добавляют 8–10 капель воды, перемешивают содержимое пробирки, нагревают 1–2 минуты на водяной бане, чтобы исключить образование коллоидного раствора, центрифугируют. Промывную жидкость осторожно

удаляют пипеткой и выбрасывают. Операцию повторяют еще 1–2 раза. Обе пробирки снабжают соответствующими этикетками с указанием номера осадка и раствора:



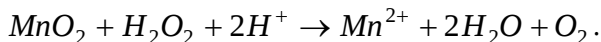
3.5.3. Отделение ионов сурьмы и марганца от других ионов IV группы

Осадок 3–1 обрабатывают 8–10 каплями 2Н раствора HNO_3 . Смесь центрифугируют. Раствор осторожно переносят пипеткой в чистую пробирку, а осадок промывают водой, как указано выше.



3.5.4. Разделение ионов сурьмы и марганца

В пробирку с осадком 3–2 добавляют 10 капель 2Н раствора HNO_3 и 4 капли раствора H_2O_2 и помещают пробирку в кипящую водяную баню на несколько минут. При этом наблюдается восстановление MnO_2 до Mn^{2+} по реакции:



Смесь центрифугируют:



3.5.5. Обнаружение Mn^{2+} – катионов

Частная реакция 3–3	Результаты реакции с раствором 3–3
Одну каплю раствора $MnSO_4$ поместить в пробирку, добавить две капли раствора $HNO_3(1:1)$ и на кончике шпателя – порошок висмутата натрия $NaBiO_3$, смесь осторожно встряхнуть и наблюдать появление малиново-фиолетовой окраски раствора MnO_4^-: $2Mn^{2+} + 5NaBiO_3 + 14H^+ \rightarrow$ $2MnO_4^- + 5Bi^{3+} + 5Na^+ + 7H_2O$	

3.5.6 Обнаружение ионов сурьмы

Осадок 3–3 растворяют в концентрированном растворе HCl, получая раствор 3–1: $HSbO_3 + 5H^+ + 6Cl^- \rightarrow [SbCl_6]^- + 3H_2O$, с которым проводят те же операции, что и в частной реакции 3–4.

Частная реакция 3–4	Результаты реакции с раствором 3–1
В пробирку вносят 7–8 капель раствора соли сурьмы (V) или сурьмы (III), несколько капель 2Н раствора HCl, 2–3 очищенных проволочки металлического железа (или кусочек гранулированного цинка, или одну стружку металлического магния). Наблюдают образование черных хлопьев элементарной сурьмы: $2[SbCl_6]^- + 3Fe \rightarrow 2Sb \downarrow + 3Fe^{2+} + 12Cl^-$ (или 3Zn, (или 3Zn²⁺, или 3Mg) или 3Mg²⁺)	

3.5.7. Отделение Fe^{3+} , Bi^{3+} – ионов от Mg^{2+} -ионов

К раствору 3–2 постепенно добавляют концентрированный (25%–ный раствор) NH_4OH с постоянным, осторожным встряхиванием содержимого пробирки до щелочной реакции (покраснение фенолфталеиновой бумажки). При этом чувствуется запах аммиака из пробирки.

Затем в пробирку вносят 1 шпатель кристаллического NH_4Cl . Содержимое пробирки осторожно перемешивают стеклянной палочкой. Осадок центрифугируют, раствор переносят в чистую пробирку, а осадок промывают водой, как указано выше.

Осадок 3–4
 $Fe(OH)_3, Bi(OH)_3$

Раствор 3–4
 Mg^{2+} – катионы

3.5.8. Обнаружение Bi^{3+} –ионов

В пробирку с осадком 3–4 добавляют по каплям при нагревании раствор $\text{HNO}_3(1:1)$ до растворения осадка, получая раствор 3–4–I. Если предварительные испытания по п. 3.1 показали наличие ионов железа (II), которые по ходу анализа окислились до Fe (III), или Fe (III), то ионы Fe^{3+} следует «связать», так как они мешают обнаружению Bi^{3+} –катионов. Для этого к 3–4 каплям раствора 3–4–I нужно добавить одну или более капель раствора тартрата натрия–калия $\text{KNaC}_4\text{H}_4\text{O}_6$ (смешанная соль винной, иначе винно-каменной, кислоты $\text{H}_2\text{C}_4\text{H}_4\text{O}_6$) до исчезновения желтой окраски раствора. (В отсутствие ионов железа эта операция не проводится). Затем проводят реакцию обнаружения Bi^{3+} -ионов в соответствии с условиями выполнения частной реакции 3–5.

Раствор 3–4–1
 Fe^{3+} , Bi^{3+} – катионы

Частная реакция 3–5	Результаты реакции с раствором 3–4–I
В пробирку помещают 2–3 капли раствора SnCl_2 (приготовленного из кристаллического SnCl_2 непосредственно перед выполнением опыта), добавляют постепенно по одной капле 2Н раствор щелочи (NaOH или KOH) вначале до образования осадка $\text{Sn}(\text{OH})_2$, затем до его полного растворения в избытке щелочи: $\text{Sn}(\text{OH})_2 + 2\text{OH}^- \rightarrow \text{SnO}_2^{2-} + 2\text{H}_2\text{O}$ К этому раствору добавляют 1–2 капли раствора $\text{Bi}(\text{III})$ (BiCl_3, $\text{Bi}(\text{NO}_3)_3$) и наблюдают выпадение черного осадка элементарного висмута. $3\text{SnO}_2^{2-} + 2\text{Bi}^{3+} + 6\text{OH}^- \rightarrow 2\text{Bi} \downarrow + 3\text{SnO}_3^{2-} + 3\text{H}_2\text{O}$	

3.5.9. Обнаружение Mg^{2+} -ионов

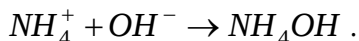
Частная реакция 3–6	Результаты реакции с раствором 3–4
В пробирку вносят 2–3 капли раствора соли магния, несколько капель (одна за одной с постоянным встряхиванием содержимого пробирки) концентрированного раствора NH_4OH до явного запаха аммиака (контролировать по покраснению фенолфталеиновой бумажки) и столько же капель раствора NH_4Cl^*. В пробирку медленно одна за одной добавляют несколько капель раствора гидрофосфата натрия с постоянным перемешиванием содержимого пробирки стеклянной палочкой. Наблюдают образование белого кристаллического осадка фосфата аммония–магния: $Mg^{2+} + HPO_4^{2-} + NH_4OH \rightarrow MgNH_4PO_4 + H_2O$ Следует убедиться в растворимости осадка в кислотах. * Наличие NH_4Cl в растворе способствует образованию осадка $MgNH_4PO_4$. В его отсутствие вначале образуется осадок $Mg(OH)_2$ при добавлении NH_4OH, который растворяется в избытке раствора NH_4OH за счет образования растворимого комплексного катиона $[Mg(NH_3)_4]^{2+}$	К 2–3 каплям раствора 3–4 добавляют только раствор Na_2HPO_4, т.к. NH_4OH и NH_4Cl уже имеются в растворе 3–4 в соответствии с ходом анализа

3.6. Анализ катионов III группы (раствор 3–I)

3.6.1. Осаждение ионов алюминия и олова в виде гидроксидов

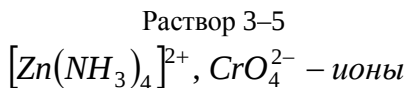
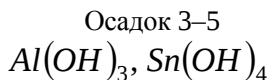
Наиболее полное осаждение этих ионов в виде гидроксидов достигается при значении pH около 9.

Если к сильнощелочному раствору 3–1 добавить 1 шпатель кристаллического NH_4Cl , то щелочь заместится на слабое основание:



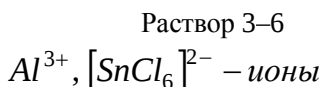
NH_4OH с избытком добавленного NH_4Cl образует аммиачно–буферный раствор со значением pH около 9, что приводит к образованию осадка гидроксидов алюминия и олова.

Осадок центрифугируют. Раствор над осадком осторожно переносят пипеткой в чистую пробирку. Осадок промывают водой, как указано выше.



3.6.2. Обнаружение ионов алюминия и олова

К осадку 3–5 добавляют несколько капель 2Н раствора HCl до растворения осадка.



Алюминий и олово обнаруживают дробным методом в отдельных частях раствора 6 в соответствии с условиями выполнения частных реакций 3–7 и 3–8.

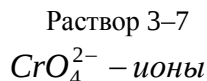
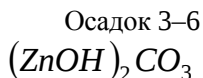
Частные реакции 3–7 и 3–8	Результаты реакции с раствором 3–6
<u>Частная реакция 3–7.</u> Обнаружение ионов алюминия 1–2 капли раствора любой соли Al^{3+} помещают на полоску фильтровальной бумаги и держат ее над склянкой с концентрированным раствором аммиака (вытяжной шкаф). Образовавшееся студнеобразное пятно $Al(OH)_3$ смачивают 1 каплей спиртового раствора ализарина, затем 1–2 каплями 2Н раствора уксусной кислоты для исчезновения фиолетовой окраски и наблюдают образование пятна труднорастворимого внутрикомплексного соединения алюминия красного цвета («ализариновый лак»)	

<u>Частная реакция 3–8.</u> Обнаружение ионов олова К 1–2 каплям свежеприготовленного из кристаллического SnCl_2 раствора добавляют 1–2 капли раствора ртути (II) (HgCl_2 или $\text{Hg}(\text{NO}_3)_2$). Наблюдают образование белого осадка Hg_2Cl_2, который постепенно чернеет из-за образования осадка элементарной ртути: $\text{Sn}^{2+} + 2\text{Hg}^{2+} + 8\text{Cl}^- \rightarrow \text{Hg}_2\text{Cl}_2 \downarrow + [\text{SnCl}_6]^{2-}$ $\text{Sn}^{2+} + \text{Hg}_2\text{Cl}_2 + 4\text{Cl}^- \rightarrow 2\text{Hg} \downarrow + [\text{SnCl}_6]^{2-}$	В растворе 3–6 олово находится в степени окисления +4, поэтому перед выполнением реакции обнаружения олова проводят реакцию его восстановления до Sn (II). Для этого в пробирку помещают несколько очищенных железных проволочек или одну гранулу металлического цинка, или одну стружку магния, вносят несколько капель раствора 3–6. Через 1–2 минуты пипеткой отбирают 1–2 капли раствора (без частичек металла), переносят в чистую пробирку и проводят реакцию обнаружения олова в соответствии с условиями частной реакции 3–8
--	--

3.6.3. Осаждение $[\text{Zn}(\text{NH}_3)_4]^{2-}$ – ионов в виде гидрокарбоната цинка и обнаружение цинка и хрома

Несколько капель раствора 3–5 помещают в пробирку, нагревают и постепенно капля за каплей с постоянным перемешиванием добавляют 10%-ный раствор Na_2CO_3 до полного исчезновения запаха аммиака.

В присутствии в ИР катионов цинка выпадает белый осадок $(ZnOH)_2CO_3$. Осадок отделяют центрифугированием, осторожно пипеткой отделяют раствор в чистую пробирку. Осадок промывают водой, как указано выше.



Осадок 3–6 растворяют в 2Н растворе HCl, получая раствор 3–6–I, в котором обнаруживают катионы цинка по реакции, которую выполняют в соответствии с частной реакцией 3–9.

Частная реакция 3–9	Результаты реакции с раствором 3–6–I
К 2–3 каплям любой растворимой соли цинка ($ZnSO_4$, $ZnCl_2$ и т.д.) добавляют 2–3 капли раствора гексацианоферрата (II) калия и наблюдают образование белого осадка дигексацианоферрата (II) (три)цинка(ди)калия: $3Zn^{2+} + 2K^+ + 2[Fe(CN)_6]^{4-} \rightarrow$ $\rightarrow K_2Zn_3[Fe(CN)_6]_2 \downarrow$ Проверяют растворимость осадка в щелочах	

В растворе 3–7 обнаруживают ионы CrO_4^{2-} , выполняя реакцию в соответствии с частной реакцией 3–10.

Частная реакция 3–10	Результаты реакции с раствором 3–7
К полоске фильтровальной бумаги прикасаются кончиком капилляра с раствором K_2CrO_4 и держат несколько секунд в таком положении. Влажное пятно обводят по периферии капилляром с раствором бензидина (раствор бензидина отбирают чистой сухой пипеткой, которую после выполнения реакции моют, но не помещают в общий раствор бензидина для исключения его порчи). Наблюдают образование синего кольца	Предварительно до реакции с бензидином о наличии ионов хрома можно судить по желтой окраске раствора 3–7

После выполнения всех операций с исследуемым исходным раствором и тщательного выполнения всех 10 частных реакций. (независимо от состава исследуемого раствора) делают вывод о наличии в растворе катионов III и IV групп:

Катионы III группы: ...

Катионы IV группы: ...

Оценка работы студента преподавателем в баллах ...

Роспись преподавателя ...

4. КАТИОНЫ V

$(Co^{2+}, Ni^{2+}, Cu^{2+}, Cd^{2+})$ и VI (Na^+, K^+, NH_4^+)

АНАЛИТИЧЕСКИХ ГРУПП

4.1. Общая характеристика катионов V группы

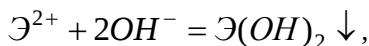
Валентности и степени окисления

Элементы, образующие катионы V группы, относятся к d-металлам 4-го периода: $Co(3d^7 4s^2)$; $Ni(3d^8 4s^2)$; $Cu(3d^{10} 4s^1)$; $Cd(3d^{10} 4s^2)$. При высокой заполненности d-подуровня в химических связях принимают, главным образом, внешние s-электроны.

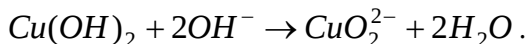
В соединениях их степени окисления не превышают +3: Co^{2+} (редко Co^{3+}), Ni^{2+} (редко Ni^{3+}), Cu^{2+} (редко Cu^+), Cd^{2+} .

Гидроксиды

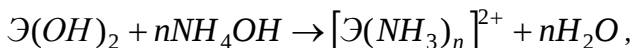
Получаются при действии щелочей на соответствующие соли:



растворяются в кислотах (основные свойства), а $Cu(OH)_2$ проявляет слабые амфотерные свойства с преобразованием основных свойств, поэтому частично может растворяться в концентрированных растворах щелочей с образованием куприт – анионов темно-синего цвета.



Осадки указанных гидроксидов хорошо растворяются в растворе аммиака, что дало название этой группы – аммиакатная:



где n – координационное число $\mathcal{E}^{2+}$.

Комплексообразование

Все катионы V группы, как образованные d-металлами со сложной структурой электронных слоев, кроме аммиакатов образуют множество и других комплексов (см. частные реакции).

4.2. Действие группового реагента

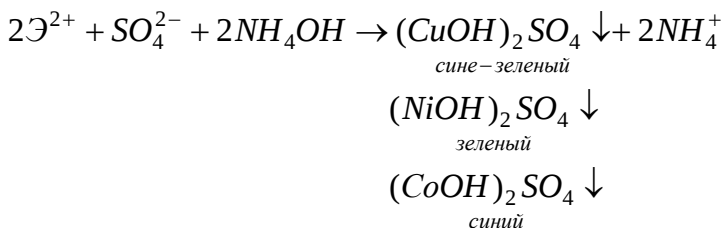
Групповым реагентом на катионы V группы является раствор аммиака, с которым реакция образования растворимых аммиакатов идет в две стадии:

1-я стадия – образование осадков основных солей (с Cd^{2+} – осадок $Cd(OH)_2$);

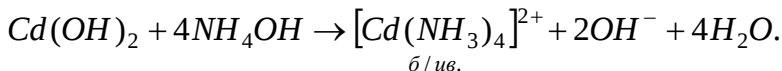
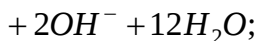
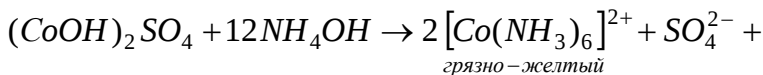
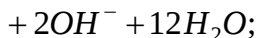
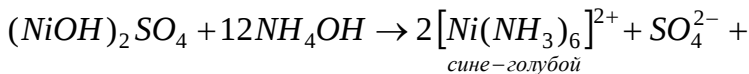
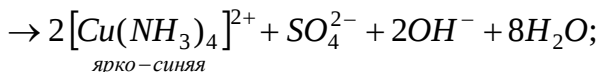
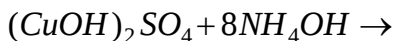
2-я стадия – образование растворимых аммиакатов с избытком аммиака.

Например, в реакциях сульфатов $Cu(II)$, $Ni(II)$, $Co(II)$:

1-я стадия:



2-я стадия:



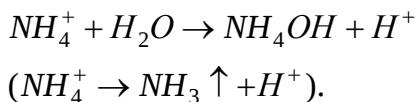
4.3. Общая характеристика катионов VI группы

Катионы VI группы Na^+ и K^+ образуют s-металлы 1-й группы периодической системы Д.И. Менделеева (ns^1). Поэтому их валентность равна единице, а степени окисления в соединениях равны +1. Катион аммония NH_4^+ в химических реакциях подобен катионам Na^+ и K^+ , поэтому его отнесли к этой группе катионов.

Гидроксиды $NaOH$ и KOH – сильные основания (щелочи), NH_4OH – слабое, нестойкое основание.

Соли натрия и калия с анионами сильных кислот не гидролизуются, поэтому их растворы имеют нейтральную реакцию ($pH=7$).

Растворы солей аммония с анионами сильных кислот гидролизуются с образованием кислой среды:



Указанные катионы группового реагента не имеют, т.к. большинство их солей растворимы в воде, а немногочисленные малорастворимые соединения являются индивидуальными для каждого из этих катионов.

4.4. Анализ смеси катионов V группы

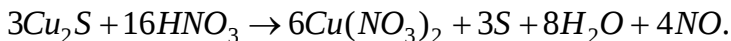
Отделение Cu^{2+} -ионов

6–10 капель исследуемого раствора (ИР), содержащего катионы V и VI групп, помещают в пробирку, прибавляют 1 каплю 2Н раствора H_2SO_4 , 3 см³ 2Н свежеприготовленного раствора тиосульфата натрия $Na_2S_2O_3$, нагревают на водяной бане 10–15 минут. Осадок центрифугируют, центрифугат осторожно пипеткой переносят в чистую пробирку, снабженную этикеткой с надписью «раствор 4–1». Осадок промывают 1–2 раза дистиллированной водой.

Осадок 4 – 1	Раствор 4 – 1
Cu_2S, S	$Co^{2+}, Ni^{2+}, [Cd(S_2O_3)_2]^{2-}, S^{2-}$ – ионы

Обнаружение Cu^{2+} -ионов

Осадок 4–1 помещают в фарфоровую чашку, обрабатывают при нагревании несколькими каплями раствора $HNO_3(I : I)$, получают раствор 4–2 по реакции:



Раствор 4 – 2

Cu^{2+} -ионы

В растворе 4 – 2 обнаруживают катионы Cu^{2+} в соответствии с частной реакцией 4 – 1.

Частная реакция 4 – 1	Результаты испытаний раствора 4 – 2
К 1–2 каплям раствора соли $Cu(II)$ прибавить концентрированный раствор аммиака до появления его запаха и наблюдают образование раствора красивого василькового цвета: $Cu^{2+} + 4NH_3 \rightarrow [Cu(NH_3)_4]^{2+}.$	Соль $Cu(II)$ заменяют на 2–3 капли раствора 4–2. Образование раствора комплекса синего цвета свидетельствует о наличии Cu^{2+} -ионов в ИР

Отделение Co^{2+} , Ni^{2+} , Cd^{2+} – ионов от S^{2-} – ионов

Раствор 4–1 нагревают до полного удаления сероводорода (полноту его удаления проверяют фильтровальной бумагой, смоченной раствором соли $Pb(II)$, в отсутствие H_2S не должно образовываться черное пятно), прибавляют 5–6 капель концентрированного (20–25 %-ного) раствора $NaOH$ или KOH и нагревают. Полученный осадок 4–2 центрифугируют, центрифугат выбрасывают, осадок промывают.

Осадок 4 – 2



Обнаружение Co^{2+} – ионов

Осадок 4–2 растворяют в 2Н растворе HCl , получая раствор 4–3.

Раствор 4 – 3

Co^{2+} , Ni^{2+} , Cd^{2+} – ионы

В растворе 4–3 обнаруживают Co^{2+} – ионы в соответствии с частной реакцией 4–2.

Частная реакция 4 – 2	Результаты испытаний раствора 4 – 3
К 1–2 каплям раствора соли $Co(II)$ добавляют 2–3– капли 2Н раствора уксусной кислоты и 5–6–капель 6Н раствора нитрита калия. Наблюдают образование желтого кристаллического осадка гексанитрокобальтата (III) калия: $Co^{2+} + 7NO_2^- + 3K^+ + 2HCH_3COO \rightarrow$ $\rightarrow K_3[Co(NO_2)_6] \downarrow + NO \uparrow + 2CH_3COO^- + H_2O$	Заменяв соль $Co(II)$ на 2–3 капли раствора 4–3, проводят испытания по условиям частной реакции 4–2. Образование желтого осадка свидетельствует о наличии в ИР катионов кобальта

Обнаружение Ni^{2+} – ионов

В растворе 4–3 обнаруживают Ni^{2+} -ионы в соответствии с частной реакцией 4–3

Частная реакция 4 – 3	Результаты испытаний раствора 4 – 3
К 1–2 каплям раствора соли $Ni(II)$ прибавляют концентрированный раствор аммиака по каплям с постоянным перемешиванием раствора до появления запаха аммиака или покраснения фенолфталеиновой влажной бумаги и 2–3 капли спиртового раствора диметилглиоксима (реактив Чугаева). Наблюдают образование ярко-красного осадка комплексной соли по реакции: $2 \begin{array}{c} H_3C - C = N - OH \\ \end{array} + Ni^{2+} + 2NH_3 \rightarrow$ $H_3C - C = N - OH$ $\rightarrow \begin{array}{c} O \quad \text{---} H \cdots O \\ \quad \diagup \quad \diagdown \\ H_3C - C = N \quad \quad N = C - CH_3 \\ \quad \quad \quad \diagdown \quad \diagup \\ \quad \quad \quad Ni \\ \quad \quad \quad \diagup \quad \diagdown \\ H_3C - C = N \quad \quad N = C - CH_3 \\ \quad \quad \quad \\ O \cdots H \quad \quad O \end{array} + 2NH_4^+$	Раствор соли $Ni(II)$ заменяют на 2–3 капли раствора 4–3 и проводят испытание по условиям частной реакции 4–3

Обнаружение Cd^{2+} -ионов

В растворе 4–3 обнаруживают Cd^{2+} -ионы в соответствии с частной реакцией 4–4.

Частная реакция 4 – 4	Результаты испытаний раствора 4 – 3
К 1–2 каплям раствора соли $Cd(II)$ прибавляют каплю раствора $K[BiJ_4]$, который готовится непосредственно перед определением Cd^{2+} следующим образом: к 2–3 каплям раствора соли $Bi(III)$ осторожно по каплям прибавляют раствор КJ до образования осадка BiJ_3, который не должен исчезнуть при встряхивании пробирки, и лишь затем прибавить избыток раствора КJ строго <u>по одной капле</u> с постоянным перемешиванием содержимого пробирки, чтобы осадок BiJ_3 исчез <u>от одной</u> избыточной капли раствора КJ. В этом случае частная реакция обнаружения Cd^{2+}-ионов получается с образованием черного осадка: $Cd^{2+} + 2[BiJ_4]^- \rightarrow CdJ_2 + 2BiJ_3 \downarrow.$ При большом избытке J^--ионов реакция может не получиться	Реакция выполняется с 3–4 каплями раствора 4–3 в соответствии с условиями частной реакции 4–4

Анализ смеси катионов VI группы

Обнаружение и отделение NH_4^+ -ионов.

В исходном ИР, содержащем катионы V–VI групп, обнаруживают NH_4^+ -ионы в соответствии с частными реакциями 4–5 и 4–6.

Частные реакции 4 – 5 и 4 – 6	Исследование ИР
4 – 5. К 2–3 каплям раствора соли аммония добавляют по 5 капель 2Н раствора: Na_2CO_3 и $NaOH$ или K_2CO_3, или KOH. Пробирку нагревают на водяной бане и наблюдают выделение NH_3, который обнаруживают по запаху и по покраснению влажной фенолфталеиновой бумажки (не прикасаться бумажкой к стенкам пробирки!). 4 – 6. Реакция с реактивом Несслера К 1–2 каплям раствора соли аммония добавляют 1–2 капли реактива Несслера (раствор соли $K_2[HgJ_4]$ в KOH) и наблюдают появление красно-бурого осадка: $NH_4^+ + 2[HgJ_4]^{2-} + 4OH^- \rightarrow [NH_2Hg_2O]J \downarrow + 7J^- + 3H_2O.$ Эта реакция более чувствительна, чем реакция 4–5.	Если проба на присутствие NH_4^+-ионов в ИР положительна, то для дальнейшего хода анализа его нужно удалить следующим образом: Наливают в две пробирки по 5 капель ИР. В одну пробирку, снабженную этикеткой «проба на K^+», прибавляют 5 капель 2Н раствора Na_2CO_3 или $NaOH$, в другую – снабженную этикеткой «проба на Na^+», прибавляют 5 капель 2Н раствора K_2CO_3 или KOH. Обе пробирки нагревают на водяной бане до полного исчезновения запаха аммиака и отсутствия покраснения влажной фенолфталеиновой бумажки. Убеждаются в полном удалении аммиака с реактивом Несслера в соответствии с частной реакцией 4–6 (не должен образовываться красно-бурый осадок $[NH_2Hg_2O]J$

Обнаружение K^+ -ионов

В пробирке с этикеткой «проба на K^+ » обнаруживают K^+ -ионы по условиям выполнения частной реакции 4–7.

Частная реакция 4 – 7	Исследование раствора «проба на K^+ »
К 1–2 каплям раствора соли калия добавляют 3–4 капли 2Н раствора уксусной кислоты и 2 капли раствора гексанитрикобальтат (III) (три) натрия. Наблюдают выпадение желтого осадка: $2K^+ + [Co(NO_2)_6]^{-3} + Na^+ \rightarrow$ $\rightarrow K_2Na[Co(NO_2)_6] \downarrow$	Реакцию проводят в соответствии с условиями частной реакции 4–7, заменив соль калия на несколько капель раствора «проба на K^+»

Обнаружение Na^+ -ионов

В пробирке с этикеткой «проба на Na^+ » обнаруживают Na^+ -ионы по условиям выполнения частной реакции 4–8.

Частная реакция 4 – 8	Исследование раствора «проба на Na^+ »
К 1–2 каплям раствора соли натрия добавляют 2–3 капли раствора дигидроантимоната калия (KH_2SbO_4) и наблюдают образование белого кристаллического осадка: $Na^+ + H_2SbO_4 \rightarrow NaH_2SbO_4 \downarrow.$ Для повышения чувствительности реакции следует брать не очень разбавленные растворы солей натрия, поддерживать нейтральную среду (рН~7), потереть стенки пробирки стеклянной палочкой	Несколько капель раствора «проба на Na^+» внести в пробирку, добавить необходимое количество 2Н раствора уксусной кислоты для нейтрализации щелочного раствора (контроль по индикаторной бумаге). Для повышения концентрации Na^+-ионов раствор выпарить на водяной бане (примерно на половину объема), охладить, добавить раствор KH_2SbO_4, потереть стеклянной палочкой. Сделать заключение через несколько минут

Вывод о наличии в ИР катионов V–VI групп:

Катионы V группы:

Катионы VI группы:

Оценка работы студента преподавателем в баллах:

Роспись преподавателя:

5. АНАЛИЗ АНИОНОВ

5.1. Деление анионов на аналитические группы

В работе приведены реакции обнаружения отдельных анионов, наиболее часто встречающихся в аналитической практике.

Анионы в большинстве случаев не мешают обнаружению друг друга, поэтому при анализе анионов их групповые реагенты применяются не только для разделения групп, а, главным образом, для установления их наличия.

С большинством реакций анионов приходится встречаться при анализе катионов; например, Ba^{2+} и Pb^{2+} образуют осадки с SO_4^{2-} – анионов, следовательно, SO_4^{2-} – анионы можно обнаружить по действию на них катионов бария и свинца. Катион Ag^+ образует с анионом Cl^- осадок и наоборот, и т.д.

В работе рассмотрены наиболее часто встречающиеся анионы, для которых принята следующая классификация по группам:

I группа: SO_4^{2-} , CO_3^{2-} , PO_4^{2-} , которые с катионом Ba^{2+} образуют малорастворимые в воде осадки.

Групповой реагент $BaCl_2$ в нейтральном или слабощелочном растворе.

II группа: Cl^- , Br^- , J^- .

Их соли с катионом Ag^+ образуют малорастворимые в воде и разбавленной HNO_3 осадки.

Групповой реагент $AgNO_3$ в присутствии 2Н раствора HNO_3 .

III группа: NO_3^- , NO_2^- , CH_3COO^- .

Их соли с Ba^{2+} и Ag^+ растворимы в воде. Группового реагента не имеют.

5.2. Предварительные испытания

Установление pH раствора ($pH \sim \dots$) проводится с помощью индикаторов.

Если реакция ИР кислая ($pH \leq 2$), в нем не могут присутствовать анионы летучих и неустойчивых кислот, т.е. CO_3^{2-} и NO_2^- . Кроме того,

в кислой среде не могут существовать пары $J^- - NO_2^-$ или $J^- - NO_3^-$ (вступают друг с другом в ОВР).

Если реакция раствора щелочная или нейтральная, то в нем могут присутствовать все названные ионы.

Проба на совместное присутствие некоторых окислителей и восстановителей

При подкислении ИР 2Н раствором уксусной кислоты в присутствии NO_2^- и J^- (рН исходного раствора ≥ 7) выделяется свободный йод.

Проба на выделение газов

Несколько капель ИР обрабатывают 2Н раствором H_2SO_4 и слегка встряхивают содержимое пробирки. Если выделение газа незаметно, пробирку подогревают на водяной бане. Выделение газа может свидетельствовать о наличии CO_3^{2-} , NO_2^- – анионов.

Проба на анионы I группы

К 2 каплям нейтрального или слабощелочного раствора с рН~7–9 (кислые растворы нейтрализуют раствором $Ba(OH)_2$) прибавляют 2–3 капли раствора $BaCl_2$. Образование осадка указывает на присутствие в ИР анионов I группы.

Проба на анионы II группы

К 2–3 каплям ИР прибавляют 2–3 капли раствора $AgNO_3$ и несколько капель 2Н раствора HNO_3 . Образование осадка указывает на присутствие в ИР анионов II группы.

Проба на присутствие J^-

К 2–3 каплям ИР прибавляют 1 каплю 2Н раствора щелочи и 1–2 капли разбавленного раствора $KMnO_4$, раствор нагревают на водяной бане в течение 1 мин. Выпадение бурого осадка $MnO_2 \cdot nH_2O$ указывает на наличие в ИР анионов J^- .

Проба на присутствие анионов – окислителей

К 2–3 каплям ИР, подкисленного 2Н раствором H_2SO_4 , прибавляют несколько капель бензола, толуола и т.п.) и 1–2 капли раствора KJ . Окрашивание органического растворителя в фиолетовый цвет указывает на присутствие анионов – окислителей (NO_3^- , NO_2^- и т.п.).

Обнаружение PO_4^{3-}

2 капли ИР нагревают с 4 каплями раствора $HNO_3(I:I)$, прибавляют избыток молибденовой жидкости (раствор молибдата аммония $(NH_4)_2MoO_4$ в азотной кислоте, содержащей NH_4NO_3) и нагревают до 40–50°C. Если осадок не выпадает, прибавляют несколько кристаллов NH_4NO_3 и оставляют на некоторое время. Образование желтого осадка $(NH_4)_3[PMo_{12}O_{40}]$ указывает на присутствие в ИР PO_4^{3-} –анионов.

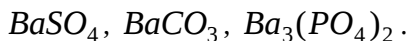
По результатам проведенных испытаний делают предварительные выводы об анионном составе ИР. Выводы необходимо подтвердить выполнением систематического хода анализа.

5.3. Систематический ход анализа анионов

Обнаружение и анализ анионов I группы

К 2–3 каплям нейтрального или слабощелочного ИР (кислые растворы нейтрализуют раствором $Ba(OH)_2$), имеющего рН в пределах 7–9, прибавляют 2–3 капли раствора $BaCl_2$. Выпадение белого осадка указывает на наличие в ИР анионов I группы.

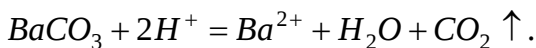
Осадок 5 – 1



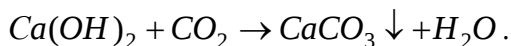
Обнаружение CO_3^{2-} –анионов

Осадок 5–1 центрифугируют и промывают. В пробирку с осадком 5–1 вносят 0,5 см³ 2Н раствора HCl , пробирку быстро закрывают пробкой с U-образной стеклянной трубкой, заранее присоединенной другим концом пробкой к пробирке с известковой водой (раствор $Ca(OH)_2$).

При наличии CO_3^{2-} в ИР осадок $BaCO_3$ растворяется в кислоте:



Выделяющийся углекислый газ по стеклянной трубке поступает в пробирку с известковой водой и вызывает ее помутнение за счет реакции образования нерастворимого карбоната кальция:



После выполнения этой операции осадок и раствор, оставшиеся после разложения карбоната бария, центрифугируют, жидкость с осадка осторожно переносят в пробирку с этикеткой «раствор 5–1», осадок промывают.

Осадок 5 – 2



Раствор 5 – 1

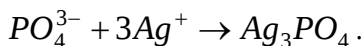


Обнаружение SO_4^{2-} –анионов

Наличие осадка 5–2 указывает на присутствие в ИР SO_4^{2-} –анионов, что можно подтвердить дополнительной микрокристаллической реакцией в соответствии с частной реакцией 2–7. Для чего 1 каплю ИР помещают на предметное стекло, прибавляют каплю раствора ацетата или нитрата кальция. Образовавшийся осадок рассматривают под микроскопом и сравнивают с результатом частной реакции 2–7.

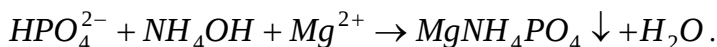
Обнаружение PO_4^{3-} –анионов

К 1–2 каплям раствора 5–1 добавляют 1–2 капли раствора $AgNO_3$. Образование желтого осадка свидетельствует о наличии в ИР PO_4^{3-} –анионов:



Осадок растворим в азотной кислоте и гидроксиде аммония, что необходимо подтвердить практическим выполнением и составить соответствующие уравнения реакций.

PO_4^{3-} –анионы можно обнаружить также по реакции образования белого кристаллического осадка с магниевой смесью (смесь $MgCl_2$ с NH_4OH и NH_4Cl):



Обнаружение и анализ анионов II группы

К 2–3 каплям исследуемого раствора добавляют 5–6 капель 2Н раствора HNO_3 и 1 каплю раствора $AgNO_3$. Смесь нагревают на водяной бане. Если осадок образовался, тогда его центрифугируют и промывают.

Осадок 5 – 3

$AgCl$, $AgBr$, AgJ .

Обнаружение Cl^- –анионов

К осадку 5–3 добавляют избыток раствора NH_4OH (до появления запаха аммиака). Смесь центрифугируют, центрифугат осторожно переносят в пробирку с этикеткой «раствор 5–2». Осадок промывают.

Осадок 5 – 4

Раствор 5 – 2

$AgBr$, AgJ

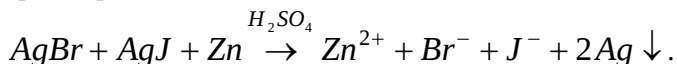
Cl^- , $[Ag(NH_3)_2]^+$

К части раствора 5–2 прибавляют несколько капель раствора KBr , при наличии в ИР Cl^- наблюдается большое помутнение раствора желтовато-белого цвета из-за образования $AgBr$, т.к. концентрация Ag^+ -катионов, образующихся даже при частичной диссоциации $[Ag(NH_3)_2]^+$, достаточна для превышения $PP(AgBr)$. (Сравнение $K_4[Ag(NH_3)_2]^+ = 5,8 \cdot 10^{-8}$, $PP(AgCl) = 1,78 \cdot 10^{-10}$, $PP(AgBr) = 5,3 \cdot 10^{-13}$).

К другой части раствора 5–2 добавляют раствор HNO_3 до кислой реакции (контроль по индикаторной бумаге). Если в ИР присутствуют Cl^- -анионы, то образуется белый творожистый осадок $AgCl$.

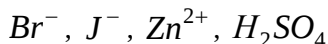
Обнаружение Br^- и J^- –анионов

К осадку 5–4 добавляют несколько капель 2Н раствора H_2SO_4 и цинковую пыль на кончике шпателя. При этом Br^- и J^- -анионы переходят в раствор:



Осадок серебра центрифугируют. Раствор осторожно пипеткой переносят в пробирку, снабженную этикеткой «раствор 5–3», осадок серебра помещают в специальную склянку для хранения и переработки драг-металлов.

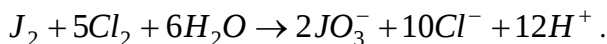
Раствор 5 – 3



К капле раствора 5–3 прибавляют 5–6 капель бензола или другого инертного органического растворителя, не смешивающегося с водой, и последовательно по одной капле – раствора хлорной воды, встряхивая содержимое пробирки после каждой капли хлорной воды.

При наличии в ИР J^{-} -ионов слой органического растворителя окрасится в характерный для J_2 фиолетовый цвет.

При дальнейшем добавлении хлорной воды (по одной капле одна за одной) фиолетовая окраска исчезает вследствие окисления J_2 :



Если в растворе 5–3 присутствуют Br^{-} -ионы, то вслед за исчезновением фиолетовой окраски J_2 появляется оранжевая окраска Br_2 .

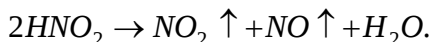
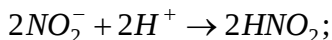
Примечание: не следует брать более 1 капли раствора 5–3, иначе на окисление J^{-} потребуется много хлорной воды и можно «недооткрыть» Br^{-} .

Не следует добавлять более 1 капли хлорной воды за один прием, т.к. при больших ее количествах J_2 быстро окисляется. В этом случае можно «недооткрыть» J^{-} -ионы.

Анализ анионов III группы

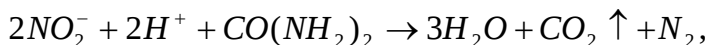
Обнаружение NO_2^{-} и NO_3^{-} -ионов

1–2 капли ИР подкисляют 2Н раствором H_2SO_4 , при этом нитрит – анион разлагается с выделением бурого газа NO_2 :

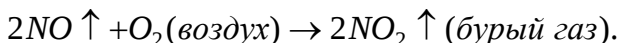
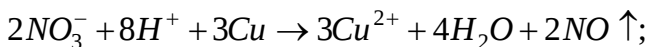


Отделение NO_2^- -ионов и обнаружение NO_3^- -ионов

Если в ИР присутствуют NO_2^- -ионы, то их нужно удалить, для чего в 4-х каплях ИР растворяют около 0,1 г мочевины. Полученный раствор по каплям прибавляют к 2–4 каплям 2Н раствора H_2SO_4 . Каждую последующую каплю добавляют после прекращения бурной реакции с предыдущей каплей. После добавления всего раствора с мочевиной жидкости дают отстояться для завершения реакции:



после чего в растворе обнаруживают NO_3^- -ионы по реакции с медными опилками или стружками:

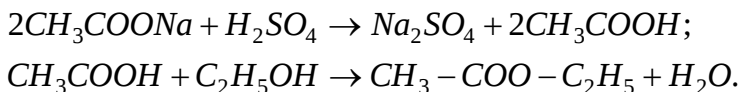


Следует знать, что ионы NO_3^- и NO_2^- дают схожие реакции со многими специфическими реактивами, поэтому трудно определить их раздельно из одного раствора, кроме того, NO_2^- довольно легко окисляется до NO_3^- , поэтому делать вывод о наличии в растворе конкретно одного из этих ионов можно, если реакции получаются отчетливо.

Обнаружение CH_3COO^- -ионов

Если в ИР присутствуют ацетат-анионы, то при добавлении к 3–4 каплям его 2Н раствора H_2SO_4 выделяется уксусная кислота, имеющая характерный запах.

Кроме того CH_3COO^- -ионы можно обнаружить по реакции образования этилацетата. Для этого к нескольким каплям ИР осторожно прибавляют по 3–4 капли концентрированной H_2SO_4 и этанола. (Реакция выполняется в вытяжном шкафу!). Смесь нагревают 1–2 мин на водяной бане, после чего смесь осторожно выливают в стакан с холодной водой. При наличии CH_3COO^- в ИР образуется этилацетат, обладающий характерным приятным (карамельным) запахом:



После проведения систематического хода анализа на анионы делают вывод об ионном составе исследуемого раствора (ИР).

Анионы I группы ...

Анионы II группы ...

Анионы III группы ...

Если проводился анализ анионов и катионов из одного раствора, сделайте предварительный вывод о составе исследуемого вещества (веществ).

Оценка работы студента преподавателем в баллах: ...

Роспись преподавателя: ...

Дата: ...

6. ПОДГОТОВКА ВЕЩЕСТВА К АНАЛИЗУ

Прежде чем попасть в лабораторию, проба проходит длительный путь предварительной подготовки.

6.1. Отбор пробы

Для проведения анализа, как правило, берут так называемую среднюю пробу.

Это небольшая часть анализируемого объекта, средний состав и свойства которой должны быть идентичны среднему составу и свойствам исследуемого объекта.

Различают генеральную, лабораторную и анализируемые пробы.

Генеральная (иначе первичная или грубая) проба отбирается непосредственно из анализируемого объекта. Ее масса может быть от 1 кг до 5 т в зависимости от объема или массы анализируемого объекта (от небольшого образца металла, сплава, сыпучего материала до многотонных объектов руды и т.п.).

Лабораторная проба (от 25 г до 1 кг) отбирается из генеральной путем ее сокращения.

Способы отбора пробы и ее величина определяются агрегатным состоянием объекта (газ, жидкость или твердое вещество), степенью однородности (или неоднородности) анализируемого материала и размеров его частиц. Например, степень однородности газов велика, поэтому генеральная проба может быть относительно невелика, поэтому отбор пробы

не представляет трудностей. Со способами отбора газообразных проб знакомятся заранее по соответствующим инструкциям.

Не представляет трудностей и отбор проб из гомогенных жидкостей путем взятия при помощи мерной посуды их аликвотных объемов. Пробы из гетерогенных жидкостей отбирают не только по объему, но и по массе.

При отборе генеральной пробы твердых веществ прежде всего судят об общем размере анализируемого объекта и размере его частиц. Например, при пробоотборе от твердого объекта необходимо учитывать, что он может быть неоднороден (неравномерное распределение примесей или легирующих добавок в сталях и т.п.), поэтому объект или дробят (если он хрупкий), или высверливают стружки в разных местах металлического объекта.

Для сыпучих объектов проба должна представлять куски разного размера, полностью отражающие состав объекта.

После отбора генеральной пробы из сыпучих материалов крупные куски разбивают в дробильных машинах и мельницах разного типа, менее крупные куски измельчают в шаровых мельницах и специальных ступках, изготовленных, например, из специальной инструментальной стали или других твердых и прочных материалов. Для тонкого измельчения используют фарфоровые, агатовые, яшмовые и кварцевые ступки с пестиками из такого же материала.

После измельчения пробу усредняют путем тщательного перемешивания всех частей после дробления и последующего сокращения пробы.

Сокращение пробы проводят различными способами:

- квартование, когда пробу высыпают на ровную площадку, выравнивают ее на конус, делают отметки, как бы деля ее на четыре части ($\oplus$), противоположные части отбрасывают, оставшиеся две четверти перемешивают и снова квартуют до тех пор, пока масса пробы не достигнет первоначально заданной массы;

- шахматный способ отбора, когда после выравнивания пробы в виде конуса, отбрасывают части пробы в шахматном порядке и т.д.;
другие способы.

Лабораторная проба отбирается из генеральной такими же способами с дополнительным измельчением до мелкодисперсного, практически пудрообразного состояния в подходящих ступках.

Лабораторные пробы хранят в условиях, гарантирующих постоянство ее состава в отношении тех компонентов, которые предполагается определять.

Из лабораторной пробы отбирают более мелкие пробы на анализ (анализируемые пробы).

6.2. Подготовка пробы к анализу

Специальная подготовка пробы к анализу проводится, как правило, для твердых образцов. Можно отметить 3 стадии подготовки:

1 стадия – высушивание;

2 стадия – разложение пробы, чаще всего для перевода ее в раствор;

3 стадия – устранение влияния мешающих компонентов.

1 стадия чаще всего проводится, если после качественного анализа в дальнейшем проводят количественный анализ отдельного или всех компонентов пробы.

2 стадия. Разложение пробы и перевод ее в раствор.

Выбор растворителя зависит от цели и способа проведения анализа.

В идеале – лучший растворитель – вода, в которой хорошо растворяются многие неорганические соли и некоторые органические вещества.

Для проб сложного состава иногда ту часть пробы, которая растворилась в воде, анализируют отдельно.

Нерастворившуюся в воде часть пробы или изначальную пробу чаще всего растворяют в индивидуальной кислоте (HCl , H_2SO_4 , HF , HNO_3 и т.п.) или в смеси кислот ($HCl + HNO_3$, $H_2SO_4 + HCl$, $HF + HNO_3$ и т.п.).

Разложение проб растворами гидроксидов, карбонатов щелочных металлов, аммиака и т.п. применяют реже, чем кислотами.

Если проба не растворяется ни в воде, ни в кислотах, ни в растворах щелочей или карбонатов, или в растворах гидроксида аммония, ее сплавляют или спекают «сухим способом». Выбор плавня (твердые щелочи, карбонаты, пероксид натрия или их смеси и т.п.) зависит от состава пробы, целей и задач анализа.

В настоящем пособии рассмотрен кислотно-основный анализ катионов и анионов, проводимый с заранее переведенными в раствор анализируемыми пробами. Это ограничение связано с количеством учебных часов, отведенным на дисциплину по требованию ГОСов.

7. АНАЛИЗ СМЕСИ КАТИОНОВ ВСЕХ ШЕСТИ АНАЛИТИЧЕСКИХ ГРУПП

7.1. Предварительные испытания

В исходном исследуемом растворе (ИР) предварительно обнаруживают наличие катионов Fe^{2+} , Fe^{3+} , NH_4^+ по условиям частных реакций (см. разд. 3.5, 4.2).

7.2. Систематический ход анализа

Отделение катионов I и II групп от катионов III ... VI групп.

Проба на присутствие катионов I группы:

к 2–3 каплям ИР вместе со взмученным осадком добавляют несколько капель 2Н раствора HCl . Появление белого осадка свидетельствует об образовании нерастворимых хлоридов катионов I группы.

Проба на присутствие катионов II группы:

к 2 – 3 каплям ИР вместе со взмученным осадком добавляют 2–3 капли 2Н раствора H_2SO_4 . Появление белого осадка свидетельствует об образовании нерастворимых сульфатов катионов II группы.

Далее в зависимости от результатов испытаний поступают следующим образом:

1. Катионы I – II групп отсутствуют.

В этом случае все операции, относящиеся к отделению и обнаружению катионов I–II групп, исключают из дальнейшего хода анализа, кроме обнаружения Ca^{2+} катионов, которые ввиду достаточной растворимости $CaSO_4$ могли перейти в раствор 1, содержащий катионы III...VI групп (см. приложение).

2. Катионы I группы отсутствуют, катионы II группы присутствуют. В этом случае осаждение II группы катионов ведут 2Н раствором H_2SO_4 , имея в виду, что катионы Ca^{2+} в этом случае могут перейти в раствор 1 (III–VI гр.).

3. Осадок хлоридов катионов I группы присутствует, осадок сульфатов катионов II группы отсутствует.

В этом случае катионы I группы осаждают 2Н раствором HCl .

Необходимо иметь в виду, что в этом случае катионы Ca^{2+} могут оказаться в растворе 1 (см. приложение), следовательно, их обнаружение не следует исключать при дальнейшем ходе анализа.

4. В ИР присутствуют катионы I и II групп. В этом случае поступают следующим образом:

10–15 капель ИР вместе с осадком (если таковой имеется в растворе) помещают в центрифужную пробирку и добавляют поочередно 2Н раствор HCl до полного осаждения хлоридов (последняя капля HCl не вызывает помутнение раствора), затем 2Н раствор H_2SO_4 до осаждения сульфатов (не исключать переход $CaSO_4$ в раствор 1).

Возможный состав осадка 1 указан в приложении. Содержимое пробирки центрифугируют, жидкость с осадка осторожно, по каплям, при помощи пипетки переносят в пробирку, снабженную этикеткой «раствор 1» (см. приложение).

Осадок 1 промывают не менее двух раз дистиллированной водой, подкисленной одной каплей 2Н раствора HCl и 1 каплей 2Н раствора H_2SO_4 . Промывные жидкости выбрасывают.

Дальнейшие операции ведут по схеме, указанной в приложении, не забывая жидкости с осадков переносить в пробирки, снабженные соответствующими этикетками, осадки промывают дистиллированной водой, а пробирки с осадком также снабжают соответствующими этикетками.

Примечания:

1. Особое внимание следует уделить операции: перевод $BaSO_4$ и $SrSO_4$ в $BaCO_3$ и $SrCO_3$ (осадок 6).

Эту операцию проводят следующим образом. Осадок 6 помещают в фарфоровую чашку и приливают 2 – 3 см³ концентрированного раствора карбоната натрия, смесь нагревают до кипения и сливают раствор с осадка (осторожно, пипеткой) операцию повторяют до тех пор, пока сливаемый раствор не перестанет давать реакцию на SO_4^{2-} в присутствии $BaCl_2$ и 2Н раствора HCl , т.е. осадок $BaSO_4$ не будет образовываться.

2. Отделение Ca^{2+} из раствора 1 ведут в присутствии этанола, добавленного в объеме около 50% от объема раствора 1.

3. Не следует менять нумерацию осадков и растворов, даже если в ИР часть из них будет отсутствовать.

Образующиеся осадки и растворы анализируют в соответствии с вышеуказанными исследованиями ИР (разд. 2, 3, 4)*.

* Катионы I – II аналитических групп осаждают совместно в виде хлоридов и сульфатов смесью кислот HCl и H_2SO_4 , поэтому сульфаты II группы (осадок 6) переводят в более удобные для анализа карбонаты, как указано выше.

ВОПРОСЫ ДЛЯ САМОПОДГОТОВКИ

1. Оценить чувствительность аналитической реакции, рассчитав неизвестные параметры, приведенные в табл. 1, приняв обозначения:

m – обнаруживаемый минимум, мкг;

$V_{\min}$ – объем раствора анализируемого иона, взятый для выполнения реакции при концентрации C , см³;

C – концентрация раствора анализируемого иона, моль/дм³;

1:g – предельное разбавление, иначе масса растворителя (g, г), приходящаяся на 1 г анализируемого иона ;

M – молярная масса анализируемого иона, г/моль.

Таблица 1

Оценка чувствительности реакции

Вариант	m , мкг	$V_{\min}$, см ³	C , моль/дм ³	M , г/моль	1:g, 1/г
1		0,02	0,01	107	
2		0,001	0,001	40	
3		0,005	0,0015	65,4	
4		0,04	0,002	24,3	
5	0,04			40	1:25000
6	0,1			39	1:1000
7	1			63,5	1:50000
8	0,2			63,5	1:250000
9	0,02			63,5	1:25000
10	1	0,05		55	
11	12,5	0,05		23	
12	0,125	0,05		56	
13	0,01	0,03		209	
14	0,2	0,08		121,7	
15	8			7	1:2500
16		0,05		27	1:250000
17		0,001	0,5	137,3	
18		0,05	0,03	58,9	
19		0,03	0,03	58,7	
20		0,1	0,0001	197	

2. 1М растворы буферных смесей имеют следующие значения рН:

Номер смеси	Название смеси	Состав смеси	рН
1	Формиатная	Муравьиная кислота HCOOH + формиат натрия NaCOOH	3,8
2	Бензоатная	Бензойная кислота $\text{HC}_6\text{H}_5\text{COO}$ + бензоат натрия $\text{NaC}_6\text{H}_5\text{COO}$	4,2
3	Ацетатная	Уксусная кислота HCH_3COO + ацетат натрия NaCH_3COO	4,8
4	Фосфатная	Дигидрофосфат натрия NaH_2PO_4 + гидрофосфат натрия Na_2HPO_4	6,6
5	Аммонийная	Гидроксид аммония NH_4OH + хлорид аммония NH_4Cl	9,2

Определить:

– значение рН буферных смесей при других концентрациях их компонентов (табл.2);

– объем ... М раствора HCl и объем ... М раствора NaOH , который необходимо добавить к буферной смеси, чтобы изменить значение рН буферной смеси № ... на $\pm$... единиц (ΔpH). Цифровые данные указаны в табл. 2.

Таблица 2

Расчет рН буферных смесей

Вариант	Номер биф. смеси	Концентрация, моль/дм ³			ΔpH
		биф. смеси	HCl	NaOH	
1	1	0,50	0,01	0,10	0,05
2	2	0,10	0,02	0,11	0,06
3	3	0,20	0,03	0,12	0,17
4	4	0,40	0,04	0,13	0,08
5	5	0,30	0,05	0,14	0,15
6	1	0,70	0,06	0,15	0,09
7	2	0,40	0,07	0,16	0,20
8	3	0,80	0,08	0,17	0,07
9	4	0,08	0,09	0,18	0,16
10	5	0,60	0,10	0,19	0,10
11	1	0,16	0,11	0,20	0,11
12	2	0,17	0,12	0,21	0,12
13	3	0,18	0,13	0,22	0,13
14	4	0,23	0,14	0,23	0,18

Вариант	Номер буф. смеси	Концентрация, моль/дм ³			ΔpH
		буф.смеси	HCl	NaOH	
15	5	0,45	0,15	0,24	0,19
16	1	0,4	0,16	0,25	0,22
17	2	0,5	0,17	0,26	0,23
18	3	0,09	0,18	0,27	0,30
19	4	0,90	0,19	0,28	0,09
20	5	0,65	0,20	0,29	0,40

3. Определить значение pH начала осаждения гидроксида из 0,01 M раствора осаждаемого иона и pH конца осаждения, когда концентрация осаждаемого иона станет равной 10^{-6} моль/дм³ (полное осаждение). В табл. 3 приведены произведения растворимости соответствующих вариантов гидроксидов.

Таблица 3

Вариант	Формула гидроксида	ПР	Вариант	Формула гидроксида	ПР
1	$Al(OH)_3$	$1 \cdot 10^{-32}$	11	$Zn(OH)_2$	$1,4 \cdot 10^{-17}$
2	$Ca(OH)_2$	$2 \cdot 10^{-6}$	12	$Ga(OH)_3$	$7 \cdot 10^{-36}$
3	$Cd(OH)_2$	$3 \cdot 10^{-15}$	13	$Ni(OH)_2$ (после старения)	$6,3 \cdot 10^{-18}$
4	$Co(OH)_2$	$4 \cdot 10^{-7}$	14	$Sn(OH)_4$	$1 \cdot 10^{-56}$
5	$Sb(OH)_3$	$2 \cdot 10^{-11}$	15	$TiO(OH)_2$	$1 \cdot 10^{-29}$
6	$Cu(OH)_2$	$2,5 \cdot 10^{-7}$	16	$Ti(OH)_3$	$6,3 \cdot 10^{-46}$
7	$Fe(OH)_2$	$5 \cdot 10^{-10}$	17	$Zr(OH)_4$	$3,2 \cdot 10^{-26}$
8	$Fe(OH)_3$	$3,2 \cdot 10^{-38}$	18	$Mg(OH)_2$	$2 \cdot 10^{-11}$
9	$Mn(OH)_2$	$2 \cdot 10^{-9}$	19	$Zn(OH)_2$	$7 \cdot 10^{-18}$
10	$Ni(OH)_2$ (свежеос.)	$2 \cdot 10^{-16}$	20	$Pb(OH)_2$	$3 \cdot 10^{-20}$

4. Определить растворимость осадка, моль/дм³:

– в воде;

– в присутствии 0,1 М раствора аниона - осадителя (значением «солевого эффекта» пренебречь);

– в присутствии 1 М раствора NaCH₃COO (при расчете ионной силы раствора μ пренебречь концентрацией ионов раствора осадителя);

– сравнить влияние избытка осадителя и «солевого эффекта» на изменение растворимости осадка по сравнению с водой.

Цифровые значения приведены в табл. 4.

Таблица 4

Значения ПР осадков

Номер варианта	Формула осадка	ПР	Номер варианта	Формула осадка	ПР
1	Ag_3AsO_4	$1 \cdot 10^{-22}$	11	MnS	$2,5 \cdot 10^{-10}$
2	Ag_2CO_3	$8 \cdot 10^{-12}$	12	$NiCO_3$	$6,6 \cdot 10^{-9}$
3	$AlPO_4$	$5,8 \cdot 10^{-18}$	13	$PbCrO_4$	$1,8 \cdot 10^{-14}$
4	Bi_2S_3	$1 \cdot 10^{-97}$	14	PbJ_2	$1,1 \cdot 10^{-9}$
5	$CrPO_4$	$2,4 \cdot 10^{-23}$	15	$Pb_3(PO_4)_2$	$7,9 \cdot 10^{-43}$
6	Cu_2S	$2,5 \cdot 10^{-48}$	16	$CuBr$	$2,5 \cdot 10^{-9}$
7	$FeCO_3$	$3,5 \cdot 10^{-11}$	17	$Zn(CN)_2$	$2,6 \cdot 10^{-13}$
8	Hg_2J_2	$4,5 \cdot 10^{-29}$	18	$\alpha - ZnS$	$1,6 \cdot 10^{-24}$
9	$MgCO_3$	$1 \cdot 10^{-5}$	19	$ZnCO_3$	$1,6 \cdot 10^{-11}$
10	MgC_2O_4	$8,6 \cdot 10^{-5}$	20	$\beta - ZnS$	$2,5 \cdot 10^{-22}$

Таблица 5

Средние коэффициенты активности ионов при различной ионной силе раствора

Ионная сила	Коэффициенты активности для Z_i			
	1	2	3	4
0,1	0,81	0,44	0,16	0,04
0,2	0,80	0,41	0,14	0,03
0,3	0,81	0,42	0,14	0,03
0,4	0,82	0,45	0,17	0,04
0,5	0,84	0,50	0,21	0,06

Ионная сила	Коэффициенты активности для Z_i			
	1	2	3	4
0,6	0,87	0,56	0,27	0,10
0,7	0,89	0,63	0,36	0,16
0,8	0,92	0,72	0,48	0,27
0,9	0,96	0,83	0,66	0,48
1,0	0,99	0,96	0,91	0,85

БИБЛИОГРАФИЧЕСКИЙ СПИСОК

1. Основы аналитической химии. Общие вопросы. Методы разделения: учебник для вузов: в 2 кн. / Ю.А. Золотов, Е.Н. Дорохова и др. – М.: Высш.шк., 2002.
2. Харитонов Ю.А. Аналитика: в 2 кн. – М.: Высш. шк., 2003.
3. Васильев В.П. Аналитическая химия: в 2 кн. Кн. 1: Химический анализ. – М.: Высш. шк., 2002.
4. Кунце У., Шведт Г. Основы качественного и количественного анализа. – М.: Мир, 1997.
5. Костина З.И., Крылова С.А., Понурко И.В. Лабораторный журнал по выполнению качественного анализа катионов 3 и 4 аналитических групп: метод. разраб. по дисц. «Аналитическая химия». – Магнитогорск: ГОУ ВПО «МГТУ», 2007. – 46 с.

Схема систематического хода анализа смеси катионов шести аналитических групп

Операции	Реактивы	Разделение катионов I ... VI аналитических групп				
Отделение катионов I и II групп от катионов III... VI групп	HCl + H_2SO_4	Осадок 1 $\downarrow AgCl, PbCl_2, Hg_2Cl_2, PbSO_4, BaSO_4, SrSO_4, (CaSO_4), (SbO_2Cl, SbOCl, BiOCl)$				Раствор 1 Катионы III ... VI аналитических групп, Ca^{2+} –, SO_4^{2-} –, Cl^- – ионы
Отделение Pb^{2+} -ионов (осадок 1)	H_2O (при нагревании)	Осадок 2 $\downarrow AgCl, Hg_2Cl_2, PbSO_4, BaSO_4, SrSO_4, (BiOCl, SbO_2Cl, SbOCl)$				Раствор 2 Pb^{2+} –, Cl^- – ионы
Удаление $PbSO_4$ из осадка 2	CH_3COONH_4 (при нагревании)	Осадок 3 $\downarrow AgCl, Hg_2Cl_2, BaSO_4, SrSO_4 (BiOCl, SbOCl, SbO_2Cl)$		Раствор 3 $(CH_3COOPb)_2 \cdot SO_4$		
Открытие ионов $[Hg_2]^{2+}$ и отделение Ag^+ -ионов (осадок 3)	NH_3 (водн. р-р)	Осадок 4 $\downarrow Hg + HgNH_2Cl, BaSO_4, SrSO_4 (BiOCl, SbOCl, SbO_2Cl)$		Раствор 4 $[Ag(NH_3)_2]^+$ – Cl^- – ионы		

Операции	Реактивы	Разделение катионов I ... VI аналитических групп				
Отделение $HgNH_2Cl + Hg$ (осадок 4)	$Br_2 + H_2O$ (при нагревании)	Осадок 5 $\downarrow BaSO_4, SrSO_4$ ($BiOCl, SbOCl, SbO_2Cl$)		Раствор 5 не исследуют		
Отделение Bi^{3+} -, Sb^{3+} -ионов (осадок 5)	HCl (при нагревании)	Осадок 6 $\downarrow BaSO_4$ $SrSO_4$	Раствор 6 Bi^{3+} -, $[SbCl_6]^+$ -, , $[SbCl_6]^{3-}$ -ионы			
Перевод $BaSO_4$ и $SrSO_4$ в $BaCO_3$ и $SrCO_3$ (осадок 6)	Na_2CO_3 (при кипячении)	Осадок 7 $\downarrow BaCO_3$ $SrCO_3$	Раствор 7 не исследуют			
Отделение Ca^{2+} - ионов (раствор 1)	C_2H_5OH (при нагревании)	Осадок 8 $\downarrow CaSO_4$	Раствор 8 Катионы III...VI аналитических групп			

Операции	Реактивы	Разделение катионов I ... VI аналитических групп			
Отделение катионов III группы от катионов IV и V групп (раствор 8)	$NaOH + H_2O_2$ (при нагревании)		Осадок 9 $\downarrow Fe(OH)_3, MnO_2, Mg(OH)_2,$ $Cu(OH)_2, Cd(OH)_2, Ni(OH)_2,$ $Co(OH)_3, (SbO)(OH)_3, Bi(OH)_3$		Раствор 9 $AlO_2^- -, ZnO_2^{2-} -,$ $AsO_4^{3-} -, CrO_4^{2-} -,$ $SnO_3^{2-} -, K^+ -,$ $Na^+ -, NH_4^+ -$ ионы
Отделение Sb^{III} - ионов в виде сурьмяной кислоты (осадок 9)	HNO_3 + H_2O_2		Осадок 10 $\downarrow HSbO_3$	Раствор 10 $Fe^{3+} -, Mn^{2+} -, Mg^{2+}$ $Cu^{2+} -, Cd^{2+} -, Ni^{2+} -$ $Co^{2+} -, Bi^{3+} -$ ионы	
Отделение катионов IV группы от катионов V группы (раствор 10)	Na_2CO_3 + NH_3 (вод.р-р)		Осадок 11 $\downarrow Fe_2(OH)_2CO_3$ $MnCO_3$ $Bi(OH)_3$ $Mg_2(OH)_2CO_3$	Раствор 11 $[Cu(NH_3)_4]^{2+} -$ $[Cd(NH_3)_4]^{2+} -$ $[Ni(NH_3)_6]^{2+} -$ $[Co(NH_3)_6]^{2+} -$ ионы	

Учебное издание

КОСТИНА Зинаида Ивановна
КРЫЛОВА Светлана Александровна
ПОНУРКО Ирина Витальевна

ПРАКТИКУМ ПО КАЧЕСТВЕННОМУ АНАЛИЗУ

Учебное пособие

Редактор Н.В.Кутекина
Оператор компьютерной правки Е.А.Назарова
Подписано в печать 27.02.13. Рег. № 78-13. Формат 60х84/16. Бумага тип.№ 1.
Плоская печать. Усл.печ.л. 5,0. Тираж 50 экз. Заказ 120.



Издательский центр ФГБОУ ВПО «МГТУ»
455000, Магнитогорск, пр. Ленина, 38
Полиграфический участок ФГБОУ ВПО «МГТУ»