

Министерство образования Республики Беларусь
Учреждение образования «Витебский государственный
университет имени П.М. Машерова»
Кафедра химии и естественнонаучного образования

ЛАБОРАТОРНЫЕ ЗАНЯТИЯ ПО АНАЛИТИЧЕСКОЙ ХИМИИ

Методические рекомендации

В 2 частях

ЧАСТЬ 1

*Витебск
ВГУ имени П.М. Машерова
2021*

УДК 543(076.5)
ББК 24.4я73
Л12

Печатается по решению научно-методического совета учреждения образования «Витебский государственный университет имени П.М. Машерова». Протокол № 3 от 23.12.2020.

Составитель: доцент кафедры химии и естественнонаучного образования ВГУ имени П.М. Машерова, кандидат химических наук, доцент **В.П. Быстряков**

Рецензент:
доцент кафедры химии и естественнонаучного образования
ВГУ имени П.М. Машерова,
кандидат педагогических наук, доцент *И.С. Борисевич*

Л12 **Лабораторные занятия по аналитической химии** : методические рекомендации : в 2 ч. / сост. В.П. Быстряков. – Витебск : ВГУ имени П.М. Машерова, 2021. – Ч. 1. – 46 с.

Издание подготовлено в соответствии с учебной программой по дисциплине «Аналитическая химия» для студентов, обучающихся по специальности 1-02 04 01 Биология и химия. Излагаются методические указания по выполнению лабораторных работ и решению задач. Издание предназначено для использования студентами очной формы обучения при изучении первой части аналитической химии – во втором семестре II курса, на лабораторных занятиях и при самостоятельной работе.

УДК 543(076.5)
ББК 24.4я73

© ВГУ имени П.М. Машерова, 2021

СОДЕРЖАНИЕ

Введение	4
Модуль 1. Теоретические основы аналитической химии	5
Занятие 1. Метрологические основы химического анализа	5
Занятие 2. Протолитические (кислотно-основные) равновесия 1	7
Занятие 3. Протолитические (кислотно-основные) равновесия 2	10
Занятие 4. Буферные растворы 1	11
Занятие 5. Буферные растворы 2	15
Занятие 6. Равновесия комплексообразования, «осадок-раствор»	18
Занятие 7. Органические реагенты в реакциях комплексообразования	20
Занятие 8. Окислительно-восстановительное равновесие	23
Занятие 9. Итоговое занятие по модулю 1	25
Модуль 2. Методы пробоотбора, разделения, концентрирования.	
Качественный анализ неорганических веществ	25
Занятие 10. Химические методы обнаружения неорганических веществ. Метод осаждения для дробного обнаружения	25
Занятие 11. Систематический анализ смеси катионов	29
Занятие 12–13. Химические методы обнаружения анионов	32
Занятие 14. Химические методы обнаружения неорганических веществ	37
Занятие 15. Хроматография для разделения и обнаружения неорганических веществ	40
Занятие 16. Экстракция для разделения и обнаружения неорганических веществ	43
Литература	45

ВВЕДЕНИЕ

Издание подготовлено в соответствии с учебной программой по дисциплине «Аналитическая химия» для студентов, обучающихся по специальности 1-02 04 01 Биология и химия. Излагаются методические указания по выполнению лабораторных работ и решению задач.

Учебное издание предназначено для использования студентами дневной формы обучения при изучении первой части аналитической химии – во втором семестре II курса, на лабораторных занятиях и при самостоятельной работе.

Аналитическая химия – это наука, которая разрабатывает и применяет методы, приборы и общие подходы для получения информации о составе и природе вещества. Анализ – совокупность действий, целью которых является получение информации о химическом составе объекта. Методика анализа – подробное описание выполнения анализа данного объекта с использованием выбранного метода, которое обеспечивает регламентированные характеристики правильности и воспроизводимости.

Преподавание аналитической химии и других химических дисциплин, должно быть ориентировано не на подготовку специалиста-химика, а будущего преподавателя химии, и прежде всего для школы. В структуре школьного курса химии аналитическая химия не представлена в качестве самостоятельного раздела. Однако, содержание образования по учебному предмету «химия» на II и III ступенях общего среднего образования включает значительную долю вопросов, относящихся к аналитической химии. Экспериментальный материал школьного курса химии включает уже 23% работ, которые можно отнести к аналитической химии. Творческое, применение знаний и умений в области, вначале только качественного анализа, требуется от учащихся уже 9 класса для участия в Республиканской олимпиаде по химии. Начиная с III этапа олимпиады, предъявляются более серьезные требования к экспериментальному мастерству участников, чем это предусмотрено школьной программой, в частности необходимо умение проводить титрование и производить соответствующие расчёты. Для успешной подготовки к олимпиадам учитель, как правило, формирует группу талантливых учеников, желающих изучить химию на более высоком уровне, с которыми проводятся как групповые, так и индивидуальные занятия во внеурочное время. Т. о. для преподавания химии, особенно на повышенном уровне, для проведения факультативных занятий и для подготовки учащихся к олимпиадам по химии учитель должен обладать конкретными компетенциями в области аналитической химии. В соответствии с вышеизложенным, особенностями преподавания аналитической химии будущим преподавателям являются: доминирующая роль лабораторного практикума, наличие работ прикладного, экологического, исследовательского характера, возможность их адаптации к школьным программам, повышенное внимание к выполнению расчетов, к решению расчетных задач.

Часть лабораторных работ, входящих в практикум, приближено к лабораторным работам школьного курса химии. Некоторые лабораторные работы по своему содержанию подобны экспериментальным работам, которые предлагаются на Республиканской олимпиаде школьников. Эти работы имеют т. о. учебно-исследовательский характер.

В соответствии с учебной программой материал разделен на два учебных модуля:

Модуль 1 – Теоретические основы аналитической химии.

Модуль 2 – Методы пробоотбора, разделения, концентрирования.

Качественный анализ неорганических веществ.

В практике современного химического анализа значимость и применение качественного анализа значительно сократились, однако, как было указано выше, качественный анализ – составляющая Республиканской олимпиады по химии.

Общие рекомендации по ведению лабораторного журнала

В лабораторный журнал (тетрадь) записывайте № и тему занятия, условие и решение расчетных задач. Во время проведения лабораторной работы записывайте ее название, названия анализов, наблюдения, уравнения реакций, названия аналитов и реагентов, выводы, где они необходимы. Более конкретные указания по оформлению будут в описании лабораторных работ.

Модуль 1

ТЕОРЕТИЧЕСКИЕ ОСНОВЫ АНАЛИТИЧЕСКОЙ ХИМИИ

ЗАНЯТИЕ 1

Метрологические основы химического анализа

Подготовка к занятию: 1. Теория: Основы аналитической химии. Задачи и вопросы / под ред. Ю.А. Золотова. – М.: Высш. шк., 2002. – С. 5–7 (файл находится на странице дисциплины Аналитическая химия в sdo.vsu); или Меркушева С.А. Методика решения задач по аналитической химии. - Минск, 1985. – С. 5–8.

2. Управляемая самостоятельная работа (УСР): законспектировать примеры решения задач из задачника Основы аналитической химии. Задачи и вопросы / под ред. Ю.А. Золотова. – М., 2002. – С. 7-8, примеры № 1-7 (файл находится на странице дисциплины Аналитическая химия в sdo.vsu).

Работа на занятии. Решение задач по вопросу «Значащие цифры и правила округления при расчётах в аналитической химии»

Теоретические основы.

1. *В аналитической химии, как и в других точных науках, используются величины, получаемые экспериментально. Они измеряются с некоторой неопределенностью. Для характеристики неопределенности численной величины используют понятие «значащие цифры».*

Экспериментально полученные величины и результаты расчетов выражают только значащими цифрами.

Т.е., если измеренная величина, или результат расчета содержит больше цифр, то надо это число округлить.

Значащие цифры - это все достоверно известные цифры данного числа и первая (из следующих за ними) недостоверная цифра.

Пример. Если число 103,2 записано правильно, то в нем четыре значащие цифры. Первые три - 1, 0 и 3 - **достоверные**, последняя (2) - **недостоверная**. Обычно недостоверность последней значащей цифры принимается равной ± 1 , поэтому указанную величину можно представить также $103,2 \pm 0,1$.

2. **Правила определения количества значащих цифр (входящих в состав правильно записанной численной величины).**

1) **Положение запятой не влияет на число значащих цифр.** Пример. Числа 1,032; 10,32; 103,2 и 1032 имеют одинаковое число значащих цифр – четыре.

2) Нули, стоящие в начале числа, не значимы, они только указывают порядок числа. Например, число 0,005 имеет одну значащую цифру – 5; в числе 0,0035 значащие цифры 3 и 5.

3) Нули, стоящие в конце числа, значимы.

Пример. В числе 50,00 - четыре значащие цифры.

Пример. Масса образца равна 0,1 г. Если взвешивание проводили на аналитических весах с погрешностью $\pm 0,0001$ г, правильное представление результата 0,1000 г.

4) Иногда численную величину записывают в **нормальном виде** - в виде числа, все цифры которого значимы, умноженного на десять в некоторой степени. Например, если в числе 500 одна значащая цифра, то его записывают $5 \cdot 10^2$; если две, то $5,0 \cdot 10^2$ (запись этих чисел, как 500 будет неверной). Число $5,0 \cdot 10^2$ может быть, также записано в обычном виде, но с указанием недостоверности 500 ± 1 (1 - недостоверность).

3. При вычислениях с использованием экспериментально полученных величин точность результата (количество значащих цифр) не должна искусственно повышаться, так как она определяется только погрешностью измерений.

Поэтому, незначащие цифры исключают, округляя число.

Правила округления лишних цифр.

1) Если отбрасываемая цифра меньше 5, то последняя значащая цифра не изменяется, если больше, чем 5, то последняя значащая цифра увеличивается на 1. Если за последней значащей цифрой следует цифра 5, то последняя значащая цифра округляется до ближайшего четного числа.

Например, если необходимо провести округление до двух десятичных знаков, то число 10,5443 следует округлить до 10,54, число 10,5498 - до 10,55, число 10,545 - до 10,54, число 12,255 - до 12,26.

2) **Правило сложения и вычитания: сумма (или разность) должна содержать столько же десятичных знаков, сколько этих знаков содержится у числа с наименьшим их количеством.**

Например, необходимо определить общую массу трех навесок. Пусть масса первой навески равна 10,2 г, второй 0,233 г, а третьей 1,03 г. Согласно указанному правилу, $10,2 + 0,233 + 1,03 = 11,363 = 11,4$ г.

Число 11,363 будет излишне «точным», его использовать нельзя.

Перед проведением этих действий можно, также вначале все числа округлить до одинакового числа десятичных знаков - такого же, как у числа с минимальным числом десятичных знаков. $10,2 + 0,233 + 1,03 = 10,2 + 0,2 + 1,0 = 11,4$ г.

При сложении или вычитании чисел, записанных в степенной форме, их вначале приводят к числу с наибольшим показателем степени, а затем поступают так же, как и в случае обычных чисел.

Например: $1,03 \cdot 10^2 + 5,2 \cdot 10^3 = 0,103 \cdot 10^3 + 5,2 \cdot 10^3 = 5,3 \cdot 10^3$.

3) **Деление и умножение.** В большинстве случаев, однако, можно ограничиться таким правилом: **результат деления или умножения должен иметь столько же значащих цифр (а не десятичных знаков!), сколько их содержится в наименее точно известном числе.**

Примеры. 1. Если измеренная длина прямоугольника равна 103,2 см, а ширина 0,22 см, то площадь этой фигуры равна 23 см^2 , а не $22,704 \text{ см}^2$.

2. Перемножение чисел 1,5 и 2,35 дает произведение 3,525, которое округляют до двух значащих цифр - 3,5.

4) **Другие операции.** При возведении в степень, равную n , относительная недостоверность результата будет в n раз больше, чем недостоверность исходной величины. Пример:

$$10^{-2,0} = 0,01 \text{ (или } 1 \cdot 10^{-2}\text{)}.$$

При извлечении квадратного корня ($n = 1/2$) относительная недостоверность уменьшается в два раза, кубического ($n = 1/3$) - в три раза.

Примеры. 1. $\sqrt{2,0 \cdot 10^{-4}} = 1,41 \cdot 10^{-2}$, в значащие цифры включается вторая после запятой. 2. $\sqrt[3]{8,0} = 2,00$.

При логарифмировании число значащих цифр обычно увеличивают. При потенцировании (взятии антилогарифма) число значащих цифр уменьшают. Пример:

$$\lg 0,01 \text{ (или } \lg 1 \cdot 10^{-2}) = -2,0$$

5) При расчетах атомные и молярные массы должны быть взяты со всеми значащими цифрами. Округление их до целых значений приводит к грубому искажению результата анализа.

6) В промежуточных расчетах следует сохранять на одну цифру больше, чем требуют правила обращения со значащими цифрами. В конечном результате эта цифра округляется.

ЗАНЯТИЕ 2

Протолитические (кисотно-основные) равновесия 1

Подготовка к занятию: 1. Теория: Основы аналитической химии. Задачи и вопросы / Под ред. Ю. А. Золотова. – М.: Высш. шк., 2002. – С. 51-54; или

Жерносек, А.К. Аналитическая химия для будущих провизоров. Часть 1.

С. - 26-27, 29-39. (файлы находятся на странице дисциплины Аналитическая химия в sdo.vsu).

Вопросы для самопроверки: Основы аналитической химии. Задачи и вопросы / Под ред. Ю. А. Золотова. – С. 63, № 1-14.

2. Управляемая самостоятельная работа (УСР): законспектировать примеры решения задач из 1) Основы аналитической химии. Задачи и вопросы / Под ред. Ю. А. Золотова. – М., 2002. – С. 55-57, примеры № 4-9; 2) Жерносек, А.К. Аналитическая химия для будущих провизоров. Часть 1. – С. 43-44, № 4.2-4.4.

Работа на занятии

1. Решение задач

Теоретические основы

Протолитическая теория – кислотные или основные свойства частиц обусловлены их способностью отдавать или присоединять протон.

Кислота (НА) – молекула или ион, способные быть донором протона.

Основание (В) – молекула или ион, способные присоединить протон, т.е. акцептор протона.

Если частица способна проявлять как кислотные, так и основные свойства, то ее называют **амфолит**. Например:

Кислоты, основания и амфолиты могут быть как электронейтральными, так и иметь заряд.

NH_4^+ , $[\text{Al}(\text{H}_2\text{O})_6]^{3+}$	кислоты	HCl , CH_3COOH
CO_3^{2-}	основания	NH_3
HCO_3^-	амфолиты	$\text{H}_2\text{NCH}_2\text{COOH}$, NH_4CN

В чистой воде или любом водном растворе при постоянной температуре произведение концентраций катионов водорода и гидроксид-ионов - величина постоянная, называемая константой автопротолиза или ионным произведением воды, обозначается K_w . $K_w = [H^+][OH^-] = 10^{-14}$ (при 25 °C). Используя это значение, можно рассчитать концентрации ионов гидроксония и гидроксид-ионов в чистой воде.

Например, если $[H^+] = 10^{-5}$ моль/л, то $[OH^-] = 10^{-14}/10^{-5} = 10^{-9}$ моль/л.

Растворы, в которых концентрация ионов водорода и гидроксид-ионов одинакова, $[H^+] = [OH^-] = 10^{-7}$ моль/л - называют **нейтральными растворами**.

В кислых растворах $[H^+] > [OH^-]$, $[H^+] > 10^{-7}$ моль/л, а в щелочных $[OH^-] > [H^+]$, $[OH^-] > 10^{-7}$ моль/л.

Удобно пользоваться не абсолютными величинами $K_w(H_2O)$, $[H^+]$ и $[OH^-]$, а их отрицательным десятичным логарифмом. Обозначают $pK_w(H_2O)$, pH и pOH . Прологарифмировав и изменив знаки в уравнении, получим: $pH + pOH = 14$. Если $pH = 3$, то $pOH = 14 - 3 = 11$.

Формулы расчета pH водных растворов

1. Формулы для расчета pH растворов сильных кислот

Если $C_{HA} > 10^{-6}$ моль/л, $pH = -\lg C_{HA}$.

Если $C_{HA} < 10^{-6}$ моль/л - очень разбавленный раствор, то концентрация ионов гидроксония

$$[H_3O^+] = \frac{C_{HA} + \sqrt{C_{HA}^2 + 4K_w}}{2}, \quad pH = -\lg \left(\frac{C_{HA} + \sqrt{C_{HA}^2 + 4K_w}}{2} \right)$$

2. Формулы для расчета pH растворов сильных оснований

Если $C_B > 10^{-6}$ моль/л, $pH = pK_w + \lg C_B$,

$$pH = -\lg \left(\frac{-C_B + \sqrt{C_B^2 + 4K_w}}{2} \right) \text{ (если } C_B < 10^{-6} \text{ М)}$$

3. Формулы для расчета pH растворов слабых кислот

Вначале надо оценить степень протолиза α .

Это можно сделать по закону разбавления Оствальда: $\alpha = \sqrt{\frac{K_a}{C}}$.

Если кислота очень слабая (степень протолиза α менее 5%)

$$[H_3O^+] = \sqrt{K_a C_{HA}}; \quad pH = \frac{1}{2}(pK_a - \lg C_{HA}).$$

Если степень протолиза (α) превышает 5% (кислота средней силы), тогда

$$[H_3O^+] = \frac{-K_a + \sqrt{K_a^2 + 4K_a C_{HA}}}{2}; \quad pH = -\lg \left(\frac{-K_a + \sqrt{K_a^2 + 4K_a C_{HA}}}{2} \right)$$

Если кислота очень слабая или концентрация ее слишком мала ($C_{HA} K_a < 10^{-12}$)

$$[H_3O^+] = \sqrt{K_a C_{HA} + K_w}; \quad pH = -\frac{1}{2} \lg(K_a C_{HA} + K_w)$$

4. Формулы для расчета pH растворов слабого основания: а) очень слабое основание

$$pH = \frac{1}{2}(pK_w + pK_{BH^+} + \lg C_B)$$

б) основание средней силы

$$pH = -\lg \left(\frac{K_w + \sqrt{K_w^2 + 4K_w K_{BH^+} C_B}}{2C_B} \right)$$

5. Формулы для расчета pH растворов смеси кислот или оснований и многопротонных протолитов:

а) смесь очень слабых кислот (степень протолитиза α менее 5%), тогда

$$[\text{H}_3\text{O}^+] = \sqrt{K_{a,1}C_{\text{HA}_1} + K_{a,2}C_{\text{HA}_2}}, \quad \text{pH} = -\lg \sqrt{K_{a1}C_{\text{HA}_1} + \dots + K_{a_n}C_{\text{HA}_n}}$$

б) Если одна из кислот значительно сильнее, то диссоциацию второй можно

не учитывать, тогда
$$[\text{H}_3\text{O}^+] = \frac{C_{\text{HA}_1} + \sqrt{C_{\text{HA}_1}^2 + 4K_{a1}C_{\text{HA}_1}}}{2}$$

в) Для смеси двух слабых оснований

$$[\text{H}_3\text{O}^+] = \sqrt{\frac{K_w}{\frac{C_{\text{B}_1}}{K_{\text{BH}_1^+}} + \frac{C_{\text{B}_2}}{K_{\text{BH}_2^+}}}}$$

6. Формулы для растворов амфолитов

а)
$$[\text{H}_3\text{O}^+] = \sqrt{\frac{K_{a,1}(K_{a,2}[\text{HA}^-] + K_w)}{K_{a,1} + [\text{HA}^-]}}$$
, б) Если $K_{a,2}[\text{HA}^-] \gg K_w$,

$$[\text{H}_3\text{O}^+] = \sqrt{\frac{K_{a,1}K_{a,2}[\text{HA}^-]}{K_{a,1} + [\text{HA}^-]}}$$

в) При условии, что еще и $[\text{HA}^-] \gg K_{a,1}$,
$$[\text{H}_3\text{O}^+] = \sqrt{K_{a,1}K_{a,2}}; \quad \text{pH} = \frac{\text{p}K_{a,1} + \text{p}K_{a,2}}{2}$$

2. Лабораторная работа

Определение кислотно-основного характера растворов с помощью индикаторов

Выполнение работы.

1. Нарисуйте в тетради таблицу см. ниже. В заголовках столбцов допишите исходную окраску индикаторов.

Таблица – Окраска индикаторов в растворах кислоты и щелочи и pH растворов

Растворенное вещество (формула)	Метилоранж окраска	Лакмус окраска	Фенолфталеин	pH

2. В три пробирки внесите по несколько капель раствора серной кислоты. В первую пробирку прибавьте несколько капель раствора метилового оранжевого, во вторую лакмуса, в третью - фенолфталеина.

Обратите внимание на изменение окраски индикаторов в растворе кислоты.

Запишите в таблицу, как изменилась окраска индикаторов в растворе кислоты.

Изменение окраски свидетельствует о наличии в растворе избытка ионов гидроксония, т. е. о кислой среде.

3. В три пробирки налейте по несколько капель раствора гидроксида натрия. Прибавьте в пробирки по одной капле растворов индикаторов: в первую пробирку - лакмуса, во вторую - метилоранжа, в третью – фенолфталеина.

Обратите внимание на изменение окраски индикаторов в растворе щёлочи.

Запишите в таблицу, как изменилась окраска индикаторов. Оно свидетельствует о наличии в растворе избытка гидроксид-ионов OH^- т. е. о щелочной среде.

4. На стеклянную пластинку положите 2 кусочка универсальной индикаторной бумаги. С помощью пипетки смочите бумагу раствором кислоты или щелочи. Сравните окраску со шкалой рН и запишите рН в таблицу.

5. Запишите вывод, какие индикаторы из числа изученных подходят для обнаружения кислоты, а какие для обнаружения щелочной среды.

ЗАНЯТИЕ 3

Протолитические (кислотно-основные) равновесия 2

Подготовка к занятию: 1. Теория: Основы аналитической химии. Задачи и вопросы / Под ред. Ю. А. Золотова.– М.: Высш. шк., 2002. – С. 51-54; или Жерносек, А.К. Аналитическая химия для будущих провизоров. Часть 1. С. - 26-27, 29-39. (файлы находятся на странице дисциплины Аналитическая химия в sdo.vsu).

Вопросы для самопроверки: Основы аналитической химии. Задачи и вопросы / Под ред. Ю. А. Золотова. – С. 63, № 1-14.

2. Управляемая самостоятельная работа (УСР): законспектировать примеры решения задач из 1) Основы аналитической химии. Задачи и вопросы / Под ред. Ю. А. Золотова.– М., 2002. – С. 55-57, примеры № 4-9; 2) Жерносек, А.К. Аналитическая химия для будущих провизоров. Часть 1. – С. 43-44, № 4.2-4.4.

Работа на занятии

Лабораторная работа

Потенциометрическое определение активности ионов гидроксония в растворах электролитов

Принцип потенциометрического определения. Определение основано на использовании прибора **иономера** или простейшего иономера – **рН-метра**. **рН-метр** состоит из потенциометра и т.н. «стеклянного» электрода, в котором *скомбинированы 2 электрода – измерительный и электрод сравнения, образующие гальванический элемент.*

Разность потенциалов этого гальванического элемента зависит от активности (концентрации) ионов гидроксония в растворе. Потенциометр измеряет эту разность потенциалов и пересчитывает ее в единицы рН (или при другой настройке - в единицы активности ионов гидроксония).

Выполнение работы. Зарисуйте в тетради таблицу:

Таблица. – Результаты измерений и расчетов

№ раствора	рН	Реакция среды	рОН	$a(\text{H}_3\text{O}^+)$, моль/дм ³	$a(\text{OH}^-)$, моль/дм ³
1					
2					
3					
4					

Задания:

1. Запишите название приготовленных для настройки рН-метра буферных растворов:

1) _____ рН 3,56

2) _____ рН 9,18.

Проверьте настройку потенциометра прибора на измерение рН, используя 2 этих буферных раствора.

2. Измерьте рН четырех исследуемых растворов № 1-4.

Полученные результаты запишите в таблицу.

Запишите реакцию среды растворов, согласно измеренным значениям их рН.

3. По значениям рН рассчитайте pOH и $a(H_3O^+)$.

Рассчитайте $a(OH^-)$ по pOH , или по величине ионного произведения воды.

Расчеты записывайте под таблице по образцу:

Образец: Расчеты: №1. $a(H_3O^+) = \text{моль/дм}^3$. $pOH = \text{моль/дм}^3$.

$a(OH^-) = \text{моль/дм}^3$. И т.д. для остальных растворов.

Пример расчета: например, $pH = 5,46$; тогда $a(H_3O^+) = 10^{-5,46} = \dots \text{ моль/дм}^3$

$pOH = 14 - pH = 14 - 5,46 = \dots$;

$a(OH^-) = 10^{-pOH} = \dots \text{ моль/дм}^3$, или $a(OH^-) = 10^{-14} / a(H_3O^+) = \dots \text{ моль/дм}^3$.

ЗАНЯТИЕ 4

Буферные растворы 1

Подготовка к занятию: 1. Теория: Основы аналитической химии. Задачи и вопросы / Под ред. Ю. А. Золотова. – М.: Высш. шк., 2002. – С. 57-58; или Жерносек, А.К. Аналитическая химия для будущих провизоров. Часть 1. - С. 48-50. (файлы находятся на странице дисциплины Аналитическая химия в sdo.vsu).

Вопросы для самопроверки: Основы аналитической химии. Задачи и вопросы / Под ред. Ю. А. Золотова. – С. 63, № 15-20.

2. Управляемая самостоятельная работа (УСР): законспектировать примеры решения задач из 1) Основы аналитической химии. Задачи и вопросы / Под ред. Ю. А. Золотова. – М., 2002. – С. 58-60, примеры № 10-13; 2) Жерносек, А.К. Аналитическая химия для будущих провизоров. Часть 1. – С. 49-50, № 4.6, 4.7.

Работа на занятии

1. Решение задач

Теоретические основы

Буферные растворы - растворы с устойчивой концентрацией протонов.

рН буферных растворов очень мало изменяется при прибавлении к ним небольших количеств сильного основания или сильной кислоты, а также при разбавлении и концентрировании. Поэтому буферные растворы используют для поддержания постоянного значения рН.

Буферный раствор содержит кислотно-основную буферную систему. Буферная система представляет собой сопряженную пару слабая кислота HA /слабое основание A . Например, кровь содержит несколько природных буферных систем, в том числе карбонатную $CO_2 \cdot H_2O/HCO_3^-$.

На практике используют различные типы буферных растворов:

1) **кислотная** - слабая кислота и её соль с сильным основанием, например, ацетатный буферный раствор $CH_3COOH + CH_3COONa$ (в ионном виде $CH_3COOH + CH_3COO^-$);

2) **основная** - слабое основание и его соль с сильной кислотой, например, аммиачный буферный раствор $NH_3 \cdot H_2O + NH_4Cl$ ($NH_3 + NH_4^+$);

3) кислая соль и средняя соль слабой кислоты с сильным основанием, например, карбонатный буфер $\text{Na}_2\text{CO}_3 + \text{NaHCO}_3$.

Формула для расчета pH буферного раствора (уравнение Гендерсона – Хасельбаха) - pH буферного раствора зависит не от концентраций слабой кислоты и сопряжённого с ней основания, а от их отношения, и поэтому незначительно изменяется при разбавлении (или концентрировании).

Вместо концентрации в эту формулу могут быть подставлены **количества** кислоты и основания или объёмы их растворов (если концентрация растворённых веществ в последних одинакова):

$$pH = pK_a - \lg \frac{C_{\text{к-ты}}}{C_{\text{осн}}} = pK_a - \lg \frac{n_{\text{к}}/n_{\text{осн}}}{V_{\text{к}}/V_{\text{осн}}(\text{соли})} = pK_a - \lg \frac{V_{\text{осн}}(c)/V_{\text{к}}}{+ \lg V_{\text{осн}}(c)/V_{\text{к}}}$$

(pK_a - показатель кислотности слабой кислоты НА).

Если кислота многоосновная, то используют pK_{a_i} для соответствующей ступени i .

Концентрации в формуле могут быть заменены количествами n . Если концентрации одинаковы, то их можно заменить объемами растворов.

Пример расчета. Вычислить pH буферной смеси, состоящей из уксусной кислоты и ацетата натрия, содержащей по 0,1000 моль каждого из веществ.

Решение

Константа ионизации уксусной кислоты равна $1,74 \cdot 10^{-5}$,

а $pK = -\lg K = -\lg(1,74 \cdot 10^{-5}) = 4,76$. $pH = 4,76 + \lg 0,1000/0,1000 = 4,76$

Задачи для самостоятельного решения

1. Рассчитайте pH раствора, содержащего 0,1000 М уксусной кислоты и 0,2000 М ацетата натрия. Ответ: 5,06.

2. К 20,00 мл 1%-ного раствора нитрата аммония добавлен 1,00 мл 0,5000 М раствора аммиака. Раствор разбавлен в мерной колбе до 100,0 мл. Вычислить pH полученного раствора. Ответ: 8,56.

3. К 30,00 мл 0,1500 М раствора уксусной кислоты добавлено 60,00 мл 0,0750 М раствора гидроксида натрия. Вычислить pH полученного раствора. Ответ: 8,72.

4. Сколько граммов хлорида аммония надо растворить в 50,00 мл 1,0000 М раствора аммиака, чтобы получить раствор с pH 10,00? Ответ: 0,48 г.

5. К 12,00 мл 0,0300 М раствора муравьиной кислоты прибавлено 15,00 мл 0,1500 М раствора формиата калия. Вычислить pH полученной смеси. Ответ: 4,55.

6. К 100,0 мл 0,1000 М раствора фтористоводородной кислоты прибавлено 5 г фторида натрия. Вычислить pH полученного раствора. Ответ: 4,25.

7. Вычислить pH раствора, содержащего в 500,0 мл 1,0 г муравьиной кислоты и 1,0 г гидроксида калия. Ответ: 4,42.

8. В 500,0 мл воды растворены 1,0 г бензойной кислоты и 2,0 г бензоата натрия. Вычислить pH этого раствора. Ответ: 4,42.

9. Вычислить pH раствора, если в 1,0 л воды содержатся 60,05 г уксусной кислоты и 82,03 г ацетата натрия. Ответ: 4,76.

10. Рассчитать pH полученного раствора, если к 100,0 мл 0,0375 М раствора уксусной кислоты прибавлено 0,1020 г ацетата натрия. Ответ: 4,2.

11. Вычислить pH раствора, если к 2,0 л воды прибавлено 23 г муравьиной кислоты и 21 г формиата калия. Ответ: 3,45.

12. Сколько миллилитров 0,2000 М раствора NaOH надо добавить к 20,00 мл 0,2000 М раствора уксусной кислоты, чтобы получить раствор с pH 4,30? Ответ: 5,30 мл.

2. Лабораторная работа. Приготовление буферных растворов – выполнение предварительных расчетов

Цель работы. Приобрести умения: рассчитывать состав необходимого буферного раствора.

Оборудование

1. Мерная колба с притертой стеклянной или подогнанной резиновой пробой, вместимостью 50 см³, 100 см³, 250 см³, 500 см³.
2. Лабораторная макробюретка вместимостью 50 см³, 25 см³.
3. Мерная пипетка вместимостью 10 см³.

Реактивы

1. Уксусная кислота 1,0 М.
2. Хлороводородная кислота 1,0 М.
3. Натрия ацетат, крист. (M=83,0)
4. Калия дигидрофосфат, крист. (M=136,1)
5. Натрия тетрабората декагидрат (бура), крист. (M=381,4)
6. 0,1 М раствор натрия гидроксида.

Индивидуальные задания. Оформляется в журнале:

1. Приготовить 100 см³ _____ буферного раствора с рН _____, используя имеющиеся реактивы, посуду и оборудование.

Используются таблицы (ГОСТ 4919.2-77.) – см. Приложение.

Из таблицы: Для приготовления 100 см³ _____ буферного раствора с рН _____, надо внести в мерную колбу _____ см³ исходного раствора 1 - _____ и долить колбу до метки раствором 2 - _____.

Расчеты для приготовления исходных растворов 1 и 2:

См. в списке посуды – соответствующие мерные колбы, а в списке реактивов – необходимые реактивы (Молярные массы солей указаны в списке реактивов).

Раствор 1. Надо приготовить (объем мерной колбы) см³ _____ М (формула) из (название вещества).

Расчеты:

Раствор 2. Надо приготовить _____ см³ _____ М раствора _____ из _____

Расчеты:

Таблица 1 – Ацетатный буферный раствор с рН 2,8 - 6,0

рН	0,2 М раствор уксусной кислоты, мл	0,2 М раствор ацетата натрия, мл	рН	0,2М раствор уксусной кислоты, мл	0,2 М раствор ацетата натрия, мл
2,8	100,0	-	4,6	51,0	49,0
3,0	98,0	2,0	4,8	40,0	60,0
3,2	97,0	3,0	5,0	29,5	70,5
3,4	94,5	5,5	5,2	21,0	79,0
3,6	92,5	7,5	5,4	14,5	85,5
3,8	88,0	12,0	5,6	9,5	90,5
4,0	82,0	18,0	5,8	7,0	93,0
4,2	73,5	26,5	6,0	5,0	95,0
4,4	63,0	37,0			

Таблица 2 – Фосфатно-боратный буферный раствор с pH 5,8 - 9,2

pH	0,1 М раствор дигидрофосфата калия, мл	0,05М раствор буры, мл	pH	0,1 М раствор дигидрофосфата калия, мл	0,05 М раствор буры, мл
5,8	92,0	8,0	7,6	50,8	49,2
6,0	87,7	12,3	7,8	48,0	52,0
6,2	83,0	17,0	8,0	45,0	55,0
6,4	77,0	23,0	8,2	42,4	57,6
6,6	71,2	28,8	8,4	38,0	62,0
6,8	65,8	34,2	8,6	32,0	68,0
7,0	61,0	39,0	8,8	24,8	75,2
7,2	56,6	43,4	9,0	13,2	86,8
7,4	53,6	46,4	9,2	4,0	96,0

Таблица 3 – Боратный буферный раствор с pH 7,6 - 11,0

pH	0,05 М раствор буры, мл	0,1 М раствор соляной кислоты, мл	0,1 М раствор гидроокиси натрия, мл
7,6	52,2	47,8	
7,8	53,8	46,2	
8,0	55,9	44,1	
8,2	58,5	41,5	
8,4	62,0	38,0	
8,6	67,5	32,5	
8,8	75,0	25,0	
9,0	85,0	15,0	
9,2	96,3	3,7	
9,4	87,0	-	13,0
9,6	74,0	-	26,0
9,8	65,0	-	35,0
10,0	59,5	-	40,5
10,2	56,0	-	44,0
10,4	53,9	-	46,1
10,6	52,1	-	47,9
10,8	51,0	-	49,0
11,0	50,2	-	49,8

ЗАНЯТИЕ 5 Буферные растворы 2

Лабораторная работа Приготовление буферных растворов (*продолжение*)

Цель работы. Приобрести умения: готовить буферный раствор; использовать мерную аналитическую посуду: мерные колбы, макробюретки, мерные пипетки.
Закрепить умение потенциометрического измерения pH.

Оборудование

1. Весы лабораторные.
2. pH-метр.
3. Мерная колба с притертой стеклянной или подогнанной резиновой пробкой, вместимостью 50 см³, 100 см³, 250 см³, 500 см³.
4. Лабораторная макробюретка вместимостью 50 см³, 25 см³.
5. Воронки стеклянные к мерным колбам и к бюреткам: малые, средние.
6. Мерная пипетка вместимостью 10 см³.
7. Химический стакан вместимостью 50 см³, 100 см³.
8. Пипетка капельная.
9. Палочки стеклянные.
10. Кусочки фильтровальной бумаги примерно 3х3 см (в чашке Петри).
11. Штатив металлический с лапкой.
12. Универсальная индикаторная бумага.
13. Вазелин.

Реактивы

1. Уксусная кислота 1,0 М.
2. Хлороводородная кислота 1,0 М.
3. Натрия ацетат, крист. (M=83,0)
4. Калия дигидрофосфат, крист. (M=136,1)
5. Натрия тетрабората декагидрат (*бура*), крист. (M=381,4)
6. 0,1 М раствор натрия гидроксида.

Содержание работы.

1. В соответствии с индивидуальными заданиями, полученными на предыдущем занятии, и выполненными расчетами готовится буферный раствор.

При этом соблюдаются требования ГОСТ 4919.2-77:

- 1) Для приготовления буферных растворов применяют дистиллированную воду, чистые реактивы.
- 2) Для приготовления исходных растворов применяют мерные колбы.
- 3) Исходные растворы для приготовления буферных растворов отмеривают при помощи бюреток.
- 4) pH измеряют на pH-метре, предварительно проверенном и откалиброванном по образцовым буферным растворам. Измеренное значение pH для буферных растворов должно отличаться от величин, указанных в таблицах, не более чем на 0,1 pH.

Перед приготовлением растворов ознакомьтесь с правилами использования мерной посуды.

ТЕХНИКА РАБОТЫ С МЕРНОЙ ПОСУДОЙ

Техника безопасности. Будьте аккуратны при работе со стеклянной посудой. В случае если стеклянная посуда разбилась, не собирайте осколки руками – используйте для сбора осколков совки, метелки.

Отмеривание жидкостей мерными пипетками

Мерные пипетки применяют для точного отмеривания определенного объема раствора и перенесения его из одного сосуда в другой. См. рис.1.



Рис. 1 – Виды мерных пипеток

При обращении со всеми видами пипеток нужно придерживаться следующих правил:

1. Нельзя касаться руками той части чистой пипетки, которая будет погружаться в раствор, т.е. нижней части.
2. Пипетка при отборе жидкости всегда должна находиться в строго вертикальном положении.
3. При установке нижнего мениска на уровне черты глаз наблюдателя должен быть расположен в одной плоскости с меткой (метки на передней и задней стенках должны при этом сливаться в одну) см. Рис. 2.
4. Для набора (засасывания) жидкостей в пипетку используют грушу. Засасывание ртом не допускается.
5. **Выдувание и выдавливание грушей жидкости из пипетки недопустимо, так как в этом случае невозможно добиться совпадения результатов измерения объемов.**

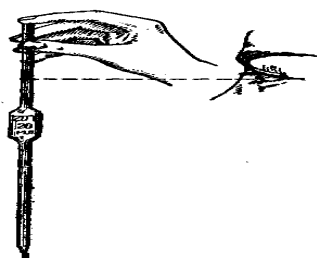


Рис. 2 – Отмеривание мерной пипеткой

Отмеривание жидкостей бюретками

Бюретки. Бюретки позволяют отмерять нужные объемы жидкости. Нулевое деление находится в верхней части бюретки.

1. Перед работой бюретку закрепляют *вертикально* в штативе.

Проверьте, как вращается кран бюретки. При необходимости смажьте кран тонким слоем вазелина (вазелин не должен попасть в отверстие). Поворачивая кран взад и вперед, добиваются равномерного распределения смазки.

2. Под бюреткой ставят стакан. В верхнюю часть бюретки вставляют воронку. Слегка приподняв воронку рукой, заполните бюретку выше отметки 0 на 2–3 см требуемой жидкостью. Резко открывают кран, чтобы жидкость выдавила сильной струей воздух из носика крана, затем кран закрывают. Если уровень жидкости окажется ниже нулевой отметки ее доливают. Открывают кран так, чтобы жидкость вытекала по каплям и вновь закрывают, когда нижний мениск жидкости сравнивается с нулевой отметкой.

Приготовление раствора точной концентрации в мерной колбе

Мерные колбы. Мерные колбы служат *для приготовления стандартных растворов и для разбавления исследуемых растворов до определенного объема*. Это плоскодонные колбы с длинным узким горлом, на котором нанесена круговая метка.

Мерные колбы имеют пришлифованные стеклянные пробки, пробки из полиэтилена и полипропилена. Для мерных колб без специальных пробок используют резиновые пробки соответствующего размера.

На горле колбы имеется кольцевая метка, а на самой колбе вытравлено число, указывающее ее емкость в миллилитрах при определенной температуре. Приведенная емкость означает, что *при данной температуре объем воды, налитой в колбу до метки, точно соответствует указанному*.

Мерную колбу можно держать только за горлышко, придерживая большим и средним пальцами правой руки, одновременно прижимая пробку указательным пальцем. Недопустимо держать мерную колбу за шар, так как это вызывает нагревание колбы с жидкостью и изменение объема последней.

Объем, указанный на стенке колбы, соответствует объему жидкости (при температуре калибрования), если колба наполнена так, что *нижняя часть мениска жидкости касается метки, причем доливание жидкости до метки должно осуществляться так, чтобы глаза наблюдателя и метка находились на одном уровне (метка сливается в прямую линию)*. Вначале можно приливать воду прямо из емкости, затем воду вначале налить в стаканчик и добавлять по каплям в колбу, используя пипетку (см. рис.3). Этот прием называется *доведение до метки*. На этом этапе можно использовать обычную пипетку для приливания жидкости по каплям.

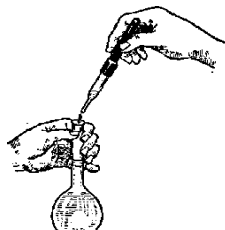


Рис. 3 – Добавление последних капель в мерную колбу

Для приготовления раствора точной концентрации в мерную колбу пересыпают точную навеску твердого вещества через воронку, или приливают точный объем раствора пользуясь пипеткой. Воронку обмывают несколькими порциями дистиллированной воды и вынимают. Доливают воду на 2/3 объема колбы. Добиваются полного растворения твердого вещества, встряхивая и вращая колбу. Доводят мерную колбу водой до метки.

Покажите приготовленный раствор преподавателю.

После проверки преподавателем, плотно закройте колбу пробкой и, придерживая пробку пальцем перемешайте раствор - многократно (4–5 раз) перевертывая и встряхивая колбу.

2. Измерьте рН приготовленного раствора вначале приблизительно с помощью универсальной индикаторной бумаги (*точность – целые*), и затем точно, потенциометрически (*точность – десятые*).

В протокол запишите - Результаты измерения рН (*название*) буферного раствора:

1) индикаторной бумагой рН = ____;

2) потенциометрически рН = _____.

Абсолютная погрешность приготовления + или – (*число*) единиц рН.

ЗАНЯТИЕ 6

Равновесия комплексообразования, «осадок-раствор»

Подготовка к занятию: 1. Теория: Основы аналитической химии. Задачи и вопросы / Под ред. Ю. А. Золотова. – М.: Высш. шк., 2002. – С. 64-69; 106-108 или Жерносек, А.К. Аналитическая химия для будущих провизоров. Часть 1. С. -51-62, 69-77 (файлы находятся на странице дисциплины в sdo.vsu).

Вопросы для самопроверки: Основы аналитической химии. Задачи и вопросы / Под ред. Ю. А. Золотова. – С. 71-72, № 1,2,4-10,13; С.113, № 1,2,6-9; С.165, №10-12.

УСР: законспектировать примеры решения задач из 1) Основы аналитической химии. Задачи и вопросы/М., 2002. – С. 65-68, № 1-6, С. 108-110, № 2,3; 2) Жерносек, А.К. Аналитическая химия для будущих провизоров. Часть 1. – С. 58- 62, № 5.1, 5.2., С.70- 77, № 6.1,2; 6.4-6.7.

Работа на занятии

1. Решение задач

Теоретические основы

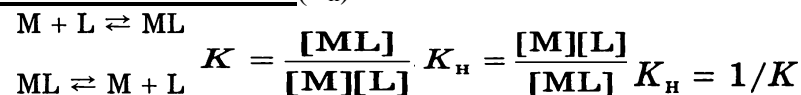
1. Равновесия в растворах комплексных соединений.

Растворам комплексных соединений (КС), относящихся к электролитам, свойственны ионные равновесия, возникающие за счёт электролитической диссоциации. Внутренняя сфера связана с внешней ионной связью, поэтому в растворе такое КС, ведёт себя как сильный электролит, т.е. полностью распадается на ионы.

Например: $[\text{Ag}(\text{NH}_3)_2]\text{NO}_3 \rightarrow [\text{Ag}(\text{NH}_3)_2]^+ + \text{NO}_3^-$, $\text{K}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6] \rightarrow 4 \text{K}^+ + [\text{Fe}(\text{CN})_6]^{4-}$ - это *первичная* (необратимая) диссоциация КС.

Диссоциация самого комплекса (*вторичная диссоциация внутренней сферы*) - **обратима**: $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{4-} \rightarrow \text{Fe}^{2+} + 6 \text{CN}^-$.

Константа равновесия, описывающая вторичную диссоциацию КС, называется **константой нестойкости** (K_n).



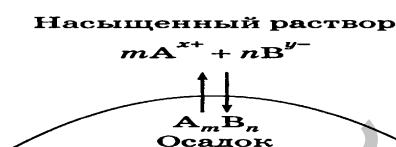
Константа образования K и K_n – взаимно обратные величины.

Обычно в состав комплекса входит несколько лигандов, и процессы комплексообразования протекают ступенчато. K характеризующие отдельную ступень, называются **ступенчатыми** ($K_{1,2,\dots}$). Произведение ступенчатых констант – **общая константа** – β_n (n – число ступеней).

В аналитической химии обычно используются константы образования. Чем больше величина константы образования (для одноступенчатых комплексов), тем выше устойчивость комплекса. Наоборот, более устойчивому комплексу соответствует меньшая константа диссоциации.

2. Равновесие «осадок-раствор».

Рассмотрим гетерогенную систему, состоящую из малорастворимого электролита A_mB_n , находящегося в осадке, и насыщенного раствора этого вещества:



В общем виде схема равновесия: $A_mB_n \rightleftharpoons mA^{x+} + nB^{y-}$.

Константу этого равновесия в единицах молярной концентрации ионов называют **реальное концентрационное произведение растворимости** (концентрация осадка = 1): $K_s = [A]^m [B]^n$.

Упрощенно в школьном курсе химии эту константу равновесия обозначают **ПР**.

Если в конкретном растворе **произведение концентрации ионов, способных образовывать малорастворимое вещество, больше величины ПР** данного вещества, раствор называют **пересыщенный**, из него **выпадает осадок**.

Если же произведение концентраций ионов в конкретном растворе, **меньше величины ПР**, то раствор **ненасыщенный** и осадок не образуется. При внесении в такой раствор соответствующего этим ионам **твёрдого вещества** (соли, гидроксида) оно будет растворяться, пока не образуется насыщенный раствор.

Очередность выпадения осадков из раствора, в котором содержится ряд ионов, способных к образованию малорастворимых веществ с одним и тем же ионом-осадителем, также связана с их ПР. Первым выпадает в осадок то вещество, ПР которого меньше (т.е. достигается раньше).

Пример. Для одноступенчатых соединений: $ПР(AgCl) = 1,6 \cdot 10^{-10}$, $ПР(AgBr) = 7,7 \cdot 10^{-13}$, $ПР(AgI) = 1,5 \cdot 10^{-16}$ следовательно, в одинаковых условиях выпадет сначала AgI , затем $AgBr$, только потом $AgCl$.

Растворение осадка, как это следует из произведения растворимости, происходит, если в растворе над осадком произведение активностей ионов станет меньше величины произведения растворимости. Это возможно при добавлении к раствору, содержащему малорастворимый электролит, хорошо растворимого электролита с одноименным ионом. Увеличение концентрации одного из ионов приводит к смещению динамического равновесия между раствором и твердой фазой в сторону образования осадка. Осадок выпадает до тех пор, пока величина произведения концентрации ионов в растворе не сравняется с величиной произведения растворимости.

Растворимость ионного соединения можно рассчитать по формуле:

$$S = \sqrt[m+n]{\frac{K_s}{m^m n^n}}$$

Для электролитов типа АВ растворимость (S) равна S , моль/дм³ = $\sqrt{\text{ПР}}$. Например, растворимость AgCl при избытке Cl⁻-ионов равна: $S = \text{ПР}/[\text{Cl}^-]_{\text{изб}}$.

Частичное или полное растворение осадков может происходить при разбавлении раствора; нагревании (если, нагревание приводит к повышению растворимости), увеличении ионной силы; добавлении к раствору вещества, реагирующего с ионами, образующимися при растворении осадка.

ЗАНЯТИЕ 7

Органические реагенты в реакциях комплексообразования

Подготовка к занятию: 1. Теория: Жерносек, А.К. Аналитическая химия для будущих провизоров. Часть 1. С. 62-68.

Вопросы для самопроверки: Основы аналитической химии. Задачи и вопросы / Под ред. Ю. А. Золотова. – С. 71-72, № 3,15,16,21.

Теоретические основы. Органические реагенты - органические соединения, применяющиеся для обнаружения или определения неорганических и органических веществ, а также для вспомогательных и предварительных операций. Одно из применений органических реагентов в аналитической химии - **получение комплексных соединений с ионами металлов**. Образующиеся продукты могут обладать ценными аналитическими свойствами. Одни из них интенсивно окрашены, причём характер окраски отличается от окраски реагирующих веществ. Другие обладают очень малой растворимостью в воде – легко выпадают в осадок.

Для того чтобы органическое соединение могло использоваться как органический реагент, в составе его молекулы должна присутствовать определённая совокупность функциональных групп, называемая функционально-аналитической группировкой. **Функционально-аналитическая группировка** – совокупность функциональных групп, превращающая органическое соединение в реагент на определённое вещество, группу веществ, или ионы.

Дентатностью лиганда называется число связей образуемых одним лигандом с ионом-комплексообразователем при образовании комплекса. Органические вещества в реакциях комплексообразования могут быть монодентатными, бидентатными или полидентатными лигандами. Большая часть комплексов металлов с полидентатными органическими лигандами являются **хелатами**. Хелаты содержат центральный ион (частицу) - комплексообразователь и **циклически связанные с ним лиганды**. В хелатах содержится не менее двух циклов (*с двумя лигандами*). **Внутрикомплексным соединением** называют хелат, при образовании которого **комплексообразователь замещает протоны в лиганде**.

Хелатообразующие органические реагенты содержат функционально-аналитическую группировку, обеспечивающую возможность реагенту являться полидентатным лигандом. В её составе должно быть, минимум, два электронодонорных гетероатома. Функциональные группы, участвующие в образовании хелата, должны располагаться в молекуле реагента таким образом, чтобы при их взаимодействии с ионом металла мог образоваться **устойчивый цикл**. Как правило, **в хелатах пяти- либо шестичленные циклы**, реже четырёх- и семичленные.

Лабораторная работа

Использование хелатообразующих органических реагентов для обнаружения катионов

Цель работы: изучить на конкретных примерах использование органических реагентов в качественном анализе.

Техника безопасности. Соблюдайте осторожность при работе с раствором аммиака, пары которого раздражают дыхательные пути, слезотечение (работать с ним при включенной тяге!). Соблюдайте требования ТБ при работе с электрическими нагревательными приборами. Соблюдайте осторожность при работе со стеклянной посудой.

Оборудование и реактивы

На 2 рабочих места:

1. растворы солей алюминия, магния, цинка, железа (II) (*свежеприготовленный*), никеля (II);
2. 0,01% раствор алюминона;
3. раствор $(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$;
4. раствор NH_4Cl ;
5. спиртовой раствор 8-оксихинолина;
6. 1% спиртовой раствор диметилглиоксима;
7. 2 М раствор NaOH ;
8. 2М уксусная кислота;
9. капилляры;
10. полоски фильтровальной бумаги;
11. капельные пластинки;
12. универсальная индикаторная бумага.

Под тягами:

1. раствор аммиака;
2. конц. раствор NaOH ;
3. раствор дитизона в четыреххлористом углероде, или хлороформе;
4. плитка + водяная баня с гнездами для пробирок.

Выполнение работы

В лабораторном журнале записывайте названия опытов и наблюдаемые аналитические эффекты.

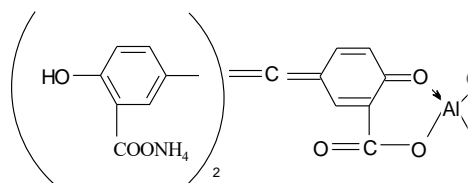
1. Обнаружение Al^{3+} по реакции с алюминоном

Алюминон – органический реагент $\text{C}_{22}\text{H}_{11}\text{O}_9(\text{NH}_4)_3$ образует с ионами алюминия как бидентантный лиганд, в слабокислой или нейтральной среде хелат красного цвета.

Методика. В первую пробирку к 2-3 каплям анализируемого раствора (*содержащего ионы алюминия*), добавляют 1 каплю концентрированного раствора гидроксида натрия. Перемешивают раствор и по каплям прибавляют раствор уксусной кислоты до pH около 5 (контроль по универсальной индикаторной бумаге) и прибавляют 1–2 капли алюминона. *Поскольку сам реагент окрашен в такой же цвет, то его не следует брать слишком много.*

Во вторую пробирку вносят те же растворы, кроме раствора соли алюминия.

Сравнивают интенсивность красной окраски в двух пробирках. Аналитический эффект – более интенсивная окраска в пробирке с ионами алюминия.



Предел обнаружения алюминия – 2 мкг. Присутствие фосфатов, оксалатов и фторидов повышают предел обнаружения, т.е. снижают чувствительность реакции.

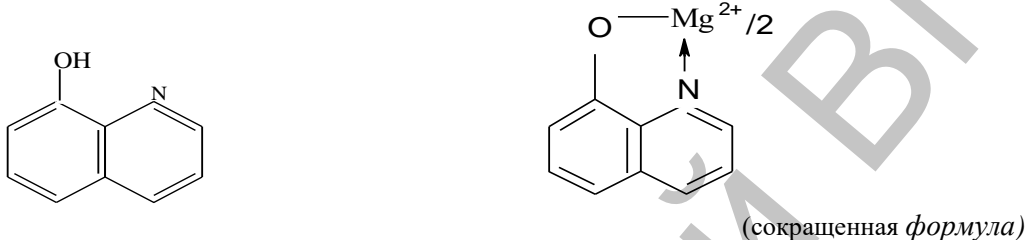
Мешающее влияние других катионов в растворе. Кроме алюминия подобные лаки красного цвета образуют катионы железа(III), хрома(III), кальция, но они разрушаются аммиаком или карбонатом аммония.

Мешающее влияние железа (III) устраняют экстракцией его в виде комплекса $Fe(SCN)_4^{3-n+}$, или осаждают железо в виде гидроксида, добавив избыток щелочи, а затем раствор подкисляют уксусной кислотой.

2. Обнаружение Mg^{2+} по реакции с 8-оксихинолином

8-оксихинолин образует с ионами магния при pH 9 малорастворимое внутрикомплексное соединение, оксихинолинат магния $Mg(C_9H_6ON)_2$ - зеленовато-жёлтый кристаллический осадок (флуоресцирующий в УФ-свете зеленым свечением). Реакцию следует выполнять при нагревании, во избежание выпадения в осадок самого 8-оксихинолина.

Предел обнаружения магния – 0,025 мкг. Мешают $Al(III)$, $Zn(II)$.



8 – оксихинолиноксихинолинат магния

Методика. К капле анализируемого раствора (содержащего ионы магния), помещенной в пробирку, прибавляют по капле растворы аммония хлорида и аммиака (аммиачная буферная система). Пробирку слегка подогревают на водяной бане и добавляют каплю раствора 8-оксихинолина.

Реакцию можно провести также капельным методом на фильтровальной бумаге, а затем наблюдать флуоресценцию в УФ-свете.

3. Обнаружение Al^{3+} по реакции с 8-оксихинолином

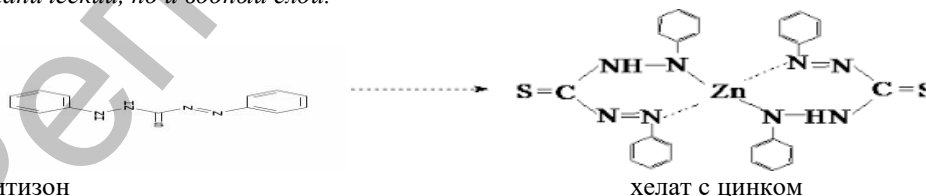
8-оксихинолин образует с раствором солей алюминия малорастворимое внутрикомплексное соединение, оксихинолинат алюминия $Al(C_9H_6ON)_2$ - зеленовато-жёлтый кристаллический осадок при pH около 5 (отличие от ионов магния). Для поддержания pH около 5 используют ацетатный буферный раствор.

Методика. На фильтровальную бумагу наносят каплю анализируемого раствора (содержащего ионы алюминия), каплю ацетатного буферного раствора и каплю раствора реагента.

4. Обнаружение Zn^{2+} по реакции с дитизоном

Дитизон (дифенилтиокарбазон). в виде раствора в хлороформе, или в четыреххлористом углероде, образует с Zn^{2+} в щелочной среде красный хелат (внутрикомплексное соединение).

В отличие от дитизонатов других катионов, это соединение окрашивает в красный цвет не только органический, но и водный слой.



дитизон

хелат с цинком

Предел обнаружения цинка – 1 мкг. Мешают $Ag(I)$, $Hg(II)$, $Pb(II)$, $Cu(II)$, $Cd(II)$, $Co(II)$, $Ni(II)$, $Bi(III)$. Их маскируют тиосульфатом, цианидом либо осаждают в виде сульфидов.

Методика. К 2-3 каплям анализируемого раствора (содержащего ионы цинка), помещенным в пробирку, прибавляют 2 капли 2М NaOH. Каплю полученного раствора наносят капилляром (держать вертикально) на фильтровальную бумагу.

Контрольный опыт: отдельно, на бумагу помещают пипеткой каплю 2 М NaOH.

Полученные 2 пятна обводят по периферии (по краю) капилляром с раствором дитизона так, чтобы получились кольца. На бумаге с ионами цинка образуется харак-

терное красное кольцо (или пятно), в отличие от оранжевого кольца в контрольном опыте.

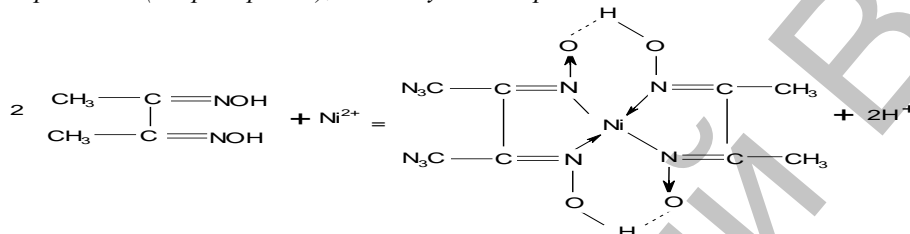
5. Обнаружение Ni^{2+} по реакции с диметилглиоксимом

Диметилглиоксим образует с Ni^{2+} при pH 5-10, например в аммиачной среде, внутрикомплексное соединение - характерный ярко-розовый осадок.

Предел обнаружения – 3,2 мкг. При значительной кислотности раствора реакция не удаётся, так как диметилглиоксим – слабая кислота, и образуемый им комплекс разрушается ионами водорода. Следует также избегать избытка аммиака. Можно также провести реакцию в присутствии ацетатной буферной смеси (CH_3COOH с избытком CH_3COONa) с pH=5.

Мешающее влияние других катионов в растворе. Реакция является селективной в слабощелочной среде в присутствии многих катионов. Обнаружению Ni^{2+} мешают ионы Fe^{2+} , которые дают с диметилглиоксимом красную окраску, также вследствие образования растворимой внутрикомплексной соли.

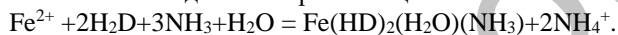
Должны отсутствовать также катионы, образующие с раствором аммиака окрашенные осадки гидроксидов (например Fe^{3+}); они могут маскировать осадок комплекса никеля.



Методика. К 1–2 каплям анализируемого раствора (содержащего ионы никеля) помещенным в пробирку, добавляют 3-4 капли раствора аммиака и 2-3 капли раствора диметилглиоксима. Образуется характерный ярко-розовый осадок.

6. Обнаружение Fe^{2+} по реакции с диметилглиоксимом

Диметилглиоксим (H_2D) образует с ионами Fe^{2+} в аммиачных растворах устойчивое растворимое внутрикомплексное соединение красного цвета:



Предел обнаружения железа – 8 мкг.

Мешающее влияние других катионов в растворе. Мешают ионы никеля (II), образующие нерастворимый диметилглиоксимат никеля красного цвета. Мешающее влияние железа (III), образующего в аммиачной среде окрашенный гидроксид, устраняют добавлением лимонной, щавелевой или винной кислоты.

Методика. На капельную пластинку помещают каплю анализируемого раствора (содержащего ионы Fe^{2+}), добавляют каплю раствора аммиака и каплю раствора диметилглиоксима.

ЗАНЯТИЕ 8

Окислительно-восстановительное равновесие

Подготовка к занятию: 1. Теория: Основы аналитической химии. Задачи и вопросы / Под ред. Ю. А. Золотова. – М.: Высш. шк., 2002. – С. 73-80, или Жерносек, А.К. Аналитическая химия для будущих провизоров. Часть 1. С. 73-80 (файлы находятся на странице дисциплины в sdo.vsu).

Вопросы для самопроверки: Основы аналитической химии. Задачи и вопросы / Под ред. Ю. А. Золотова. – С.83-84, № 1-10.

УСР: законспектировать примеры решения задач из Жерносек, А.К. Аналитическая химия для будущих провизоров. Часть 1. – С. 81-87, № 7.1-7.4, 7.6 .

Работа на занятии. Решение задач

Теоретические основы. Окислительно-восстановительными называют реакции, в процессе которых происходит обмен электронами между реагирующими веществами. Число электронов, отданных восстановителем, должно быть равно числу электронов, полученных окислителем.

Для количественной оценки способности веществ отдавать и принимать электроны используют не константы равновесия, а **электродные потенциалы**. Знак стандартного потенциала полуреакции зависит от выбранного направления полуреакции. При изменении направления знак меняется на противоположный. Например, для полуреакции восстановления (А) $E_0 = +0,771$ В, следовательно, для обратной ей полуреакции окисления (Б) $E_0 = -0,771$ В. (А) $Fe^{3+} + e \rightarrow Fe^{2+}$; (Б) $Fe^{2+} - e \rightarrow Fe^{3+}$. Поэтому **величину электродного потенциала полуреакции договорились относить к процессу восстановления окисленной формы**.

Чем больше величина электродного потенциала, тем более сильными окислительными свойствами обладает окисленная форма вещества и более слабыми восстановительными свойствами его восстановленная форма. Например, перманганат-ион ($E^0 = +1,51$ В) при стандартных условиях в кислой среде является более сильным окислителем, чем дихромат-ион $E^0 = +1,33$ В.

Разность электродных потенциалов окислителя, участвующего в прямой реакции, и окисленной формы восстановителя, образующегося в процессе реакции - ΔE , называется ЭДС реакции. По величине ЭДС можно судить о том, возможно или нет самопроизвольное протекание данной реакции.

Пример 1. Определите, в каком направлении пойдет реакция между железом(III) и иодидом калия?

Решение. Записываем уравнения соответствующих полуреакций и находим по таблицам значения стандартных потенциалов. Записываем полную окислительно-восстановительную реакцию, вычитая второе уравнение из первого.

Разность потенциалов составляет $\Delta E^0 = 0,771 - 0,535 = +0,236$ В

Положительная разность потенциалов указывает на протекание реакции в направлении окисления иодид-иона железом (III). К тому же выводу приходим, вычитая первую полуреакцию из второй, поскольку в этом случае разность потенциалов будет отрицательной.

Пример 2. Можно ли восстановить Fe^{3+} раствором $SnCl_2$?

Решение. Из двух пар Sn^{4+} / Sn^{2+} ($E^0 = 0,15$ В) и Fe^{3+} / Fe^{2+} ($E^0 = 0,77$ В)

более сильным окислителем будет Fe^{3+} , а более сильным восстановителем

Sn^{2+} . ΔE будет положительна для реакции $Sn^{2+} + 2 Fe^{3+} \rightarrow Sn^{4+} + 2 Fe^{2+}$. Следовательно, реакция возможна.

Влияние активности (концентрации) компонентов, участвующих в процессе, и температуры на величину потенциала описывается уравнением Нернста:

$$E_{Ox/Red} = E_{Ox/Red}^0 + \frac{RT}{nF} \ln \frac{a_{Ox}^a}{a_{Red}^b}$$

Формальный электродный потенциал $E_{Ox/Red}^0$ - это потенциал полуреакции, измеренный при условии, что концентрации окисленной и восстановленной формы равны 1 моль/дм³, а концентрации посторонних ионов известны.

Константа равновесия окислительно-восстановительной реакции связана с ЭДС

$$\lg K_{равн}^0 = \frac{m\Delta E^0}{0,059}$$

реакции формулой: , по которой можно рассчитать $K_{равн}$. Для расчета ΔE используют таблицы, где указаны стандартные электродные потенциалы E^0

полуреакций. m - Наименьшее общее кратное числа электронов n_1 и n_2 в полуреакциях, которые также приведены в этих таблицах.

Пример 3. Рассчитайте термодинамическую константу равновесия реакции между железом (III) и иодидом калия.

Решение. Величины стандартных потенциалов обеих полуреакций даны в предыдущем примере. Подставляем их в формулу

$$\lg K_p^\circ = \frac{\Delta E^\circ \cdot 2}{0.058} = \frac{(0.771 - 0.535) \cdot 2}{0.058} = 8.10$$
$$K_p^\circ = 1.2 \cdot 10^8$$

ЗАНЯТИЕ 9

Итоговое занятие по модулю 1

Задание для подготовки: Повторить ранее законспектированные примеры решения расчетных задач и задачи, решенные на занятиях (занятия 1–9) задачи.

Работа на занятии. Выполнение письменной контрольной работы.

Модуль 2

МЕТОДЫ ПРОБООТБОРА, РАЗДЕЛЕНИЯ, КОНЦЕНТРИРОВАНИЯ. КАЧЕСТВЕННЫЙ АНАЛИЗ НЕОРГАНИЧЕСКИХ ВЕЩЕСТВ

ЗАНЯТИЕ 10

Химические методы обнаружения неорганических веществ.

Метод осаждения для дробного обнаружения

Подготовка к занятию: 1. Теория: Основы аналитической химии. Задачи и вопросы / Под ред. Ю. А. Золотова.– М.: Высш. шк., 2002. – С. [1] Кн.1(1999) с.59-78, или (2004) с.; [3], стр. 14-16, 119-135; или Жерносек, А.К. Аналитическая химия для будущих провизоров. Часть 1. С. 10-18, 97-99.

Вопросы для самопроверки: Основы аналитической химии. В 2-х кн. Учеб. пособие для ВУЗов / Ю. А. Золотов [и др.]; под ред. Ю. А. Золотова.– Кн.1(1999), с.78, или (2004) с. 79, № 1-6, 8,9,12.

Теоретические основы. Пробой называется отобранная для анализа часть объекта исследования (анализируемого образца).

Качественный анализ - обнаружение и идентификация компонентов анализируемого образца. **Химические методы обнаружения** веществ основаны на проведении аналитических реакций. **Аналитическими** называют химические **реакции**, результат которых несёт определённую аналитическую информацию, например, реакции, сопровождающиеся выпадением осадка, выделением газа, появлением запаха, изменением окраски, образованием характерных кристаллов. **Предел обнаружения** - наименьшая масса или концентрация вещества, которую можно отличить от сигнала контрольного опыта.

В зависимости от **избирательности** - числа ионов (веществ), вступающих в данную реакцию или взаимодействующих с данным реагентом, аналитические реакции и

вызывающие их реагенты бывают: 1) **специфические** - позволяют при данных условиях обнаружить только один ион (вещество);

2) **избирательные (селективные)** - позволяют при данных условиях обнаружить небольшое число ионов (веществ); 3) **групповые** - используются в систематическом анализе катионов для обнаружения и выделения группы катионов.

Систематическим называется метод качественного анализа, основанный на разделении смеси ионов с помощью **групповых реагентов на группы** и последующем обнаружении ионов в пределах этих групп с помощью **избирательных реакций**.

По кислотно-основной классификации катионы в зависимости от их отношения к разным групповым реагентам, растворам HCl, H₂SO₄, NaOH (или KOH) и NH₃, разделяют на 6 групп.

Дробным называется метод качественного анализа, предполагающий обнаружение каждого иона в присутствии других с **использованием специфических реакций** либо проведение реакций в условиях, исключающих влияние других ионов в растворе.

Лабораторная работа

Обнаружение катионов второй по кислотно-основной классификации аналитической группы - Ag⁺, Pb²⁺, Hg₂²⁺

Цель работы: изучить действие группового реагента на катионы второй по кислотно-основной классификации аналитической группы; изучить другие (частные) реакции обнаружения этих катионов.

Техника безопасности. Соблюдайте осторожность при работе с растворами аммиака, кислот и щелочей. Соблюдайте осторожность при работе с солями ртути и свинца - все соли ртути ядовиты, соединения свинца токсичны. Растворы солей ртути и свинца после окончания опытов не сливайте в канализацию, но в банку для слива.

Оборудование и реактивы

На одно рабочее место (2 студента):

1. штатив с пробирками;
2. предметное стекло;
3. растворы солей Ag⁺, Pb²⁺, Hg₂²⁺;
4. смесь катионов Ag⁺, Pb²⁺, Hg₂²⁺;
5. раствор K₂CrO₄;
6. раствор KBr;
7. раствор KI;
8. 30%-ный раствор ацетата аммония
9. 2М HCl;
10. 2М H₂SO₄;
11. 2%-ная HNO₃;
12. раствор NaOH;

Один экземпляр (под каждой тягой):

1. 25% раствор аммиака;
2. HCl (конц.);
3. 2М CH₃COOH;
4. раствор дитизона (в хлороформе или четыреххлористом углероде).

Оборудование общее:

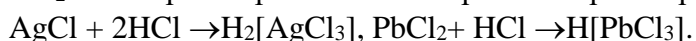
1. чайник для подогрева воды;
2. центрифуга ручная
3. пробирки (обычные малые) и запасные + для центрифугирования (на занятие 11).

ХОД РАБОТЫ

Часть 1. Взаимодействие катионов второй аналитической группы с групповым реагентом

Введение. Ко второй аналитической группе относятся катионы Ag^+ , Pb^{2+} , Hg_2^{2+} . Групповым реагентом является 2 М раствор хлороводородной кислоты. При взаимодействии с раствором HCl Ag^+ , Pb^{2+} , Hg_2^{2+} образуют малорастворимые хлориды, осаждающиеся в виде белых осадков AgCl , Hg_2Cl_2 , PbCl_2 .

Свойства осадков. Следует избегать добавления избытка раствора группового реагента и использования концентрированной соляной кислоты, так как осадок AgCl или PbCl_2 может раствориться из-за образования растворимых комплексов соединений:

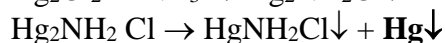


Подобные реакции происходят и при добавлении хлоридов или аммиака - осадки AgCl и PbCl_2 растворятся из-за комплексообразования.

Осадок AgCl темнеет на свету в результате фотолитического восстановления Ag^+ до Ag .

В присутствии восстановителей в растворе ионы Ag^+ и Hg_2^{2+} , также восстанавливаются до металлов.

Хлорид ртути при взаимодействии с раствором аммиака образует хлорид димеркураммония, который неустойчив и разлагается на малорастворимый меркураммоний и металлическую ртуть, которая придаёт осадку чёрный цвет:



Осадок PbCl_2 растворяется в горячей воде.

Техника проведения реакций в пробирке полумикрометодом: анализируемый раствор (2-3 капли) вносят в пробирку пипеткой так, чтобы кончик пипетки не коснулся стенок пробирки. Соблюдая условия проведения реакции, прибавляют 2-3 капли (если не указано другое количество) раствора реагента.

Выполните реакции с групповым реагентом, используя имеющиеся растворы солей катионов второй аналитической группы. Отчет о выполненных реакциях оформляйте в таблице в журнале.

Методика проведения реакции с групповым реагентом. Вначале в пробирку внесите 10-12 капель анализируемого раствора и добавьте, перемешивая пробирку, 10-12 капель 2М HCl . Затем взболтайте полученную суспензию и разделите ее на 4 части, используя дополнительно еще 3 пробирки.

Изучите, что происходит с осадком: при стоянии на свету, при добавлении горячей воды (подогрейте в чайнике и отлейте в стаканчик), при действии конц. HCl , при действии раствора аммиака.

Таблица

Ион	Реагент	Ионное уравнение реакции	Что происходит с осадком			
			На свету	в горячей воде	при действии избытка конц. HCl	При действии раствора аммиака
Ag^+	2М HCl	$\text{Ag}^+ + \text{Cl}^- \rightarrow \text{AgCl}\downarrow$				
Pb^{2+}		$\text{Pb}^{2+} + 2\text{Cl}^- \rightarrow \text{PbCl}_2\downarrow$				
Hg_2^{2+}		$\text{Hg}_2^{2+} + 2\text{Cl}^- \rightarrow \text{Hg}_2\text{Cl}_2\downarrow$				

Часть 2. Частные реакции обнаружения катионов Ag^+ , Pb^{2+} , Hg_2^{2+}

Катионы данной группы образуют малорастворимые гидроксиды, хлориды, хроматы, карбонаты, сульфаты, сульфиды, иодиды. Большинство солей бесцветны. Окрашены хроматы, дихроматы, иодиды, сульфиды и др.

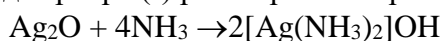
При выполнении опытов в лабораторном журнале записывайте заголовки опытов, названия реагентов и аналитические эффекты - наблюдения.

Выполните реакции обнаружения катионов по вышеуказанной технике в пробирке полумикрометодом (если в описании опыта не указана другая техника выполнения).

Примечание: при отсутствии чистых пипеток для дальнейшей работы, использованные пипетки удобно промыть в стаканчике, вначале в обычной, потом в дистиллированной воде, набирая и сливая назад в стаканчик воду.

Частные реакции обнаружения катиона Ag^+

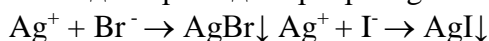
1. Гидроксиды калия и натрия образуют с катионом Ag^+ бурый осадок оксида серебра Ag_2O : $\text{AgNO}_3 + \text{KOH} \rightarrow \text{AgOH} \downarrow + \text{KNO}_3$ $2\text{AgOH} \rightarrow \text{Ag}_2\text{O} \downarrow + \text{H}_2\text{O}$. Оксид серебра (I) растворяется в растворе аммиака NH_3 :



2. Хромат калия K_2CrO_4 образует с катионом Ag^+ осадок хромата серебра Ag_2CrO_4 кирпично-красного цвета: $\text{K}_2\text{CrO}_4 + 2\text{AgNO}_3 \rightarrow \text{Ag}_2\text{CrO}_4 \downarrow + 2\text{KNO}_3$

Проведению реакции мешают ионы Pb^{2+} , Ba^{2+} и др., образующие с CrO_4^{2-} осадки.

3. Бромид и иодид KBr и KI образуют с катионом Ag^+ соответственно бледно-жёлтый осадок бромида серебра AgBr и жёлтый осадок иодида серебра AgI :



4. Дифенилтиокарбазон (дитизон). Этот органический реагент:



$\text{N}=\text{N-C}_6\text{H}_5$ образует с катионами многих тяжелых металлов окрашенные внутрикомплексные соединения. С катионами $\text{Ag}(\text{I})$ образует внутрикомплексное соединение, окрашенное в желтый цвет. **Выполняется при включенной тяге!**

Частные реакции обнаружения катиона Pb^{2+}

1. Гидроксиды KOH и NaOH образуют с катионом Pb^{2+} , белый осадок $\text{Pb}(\text{OH})_2$: $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2 + 2\text{NaOH} \rightarrow \text{Pb}(\text{OH})_2 \downarrow + 2\text{NaNO}_3$.

$\text{Pb}(\text{OH})_2$ растворим как в кислотах, так и в концентрированных растворах гидроксидов.

Методика. Для получения осадка добавляйте только 1 каплю раствора щелочи, т.к. при действии избытка гидроксида образуется растворимый плумбит натрия:



Растворите осадок гидроксида свинца, добавляя по каплям избыток щелочи.

2. Серная кислота и сульфаты образуют с катионом Pb^{2+} белый осадок PbSO_4 : $\text{Pb}^{2+} + \text{SO}_4^{2-} \rightarrow \text{PbSO}_4 \downarrow$.

При нагревании осадка сульфата свинца с растворами гидроксидов образуются растворимые плумбиты: $\text{PbSO}_4 + 4\text{KOH} = \text{K}_2\text{PbO}_2 + \text{K}_2\text{SO}_4 + 2\text{H}_2\text{O}$

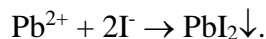
Сульфаты свинца растворяются также в 30%-ном растворе ацетата аммония: $2\text{PbSO}_4 + 2\text{CH}_3\text{COO}^- \rightarrow [\text{Pb}(\text{CH}_3\text{COO})_2 \text{PbSO}_4] + \text{SO}_4^{2-}$

Кислоты азотная и соляная повышают растворимость сульфата свинца, так как ионы H^+ связываются ионами SO_4^{2-} с образованием HSO_4^- .

3. Хромат калия K_2CrO_4 и дихромат $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ образуют с катионами Pb^{2+} малорастворимый хромат свинца жёлтого цвета: $\text{Pb}^{2+} + \text{CrO}_4^{2-} \rightarrow \text{PbCrO}_4 \downarrow$

Хромат свинца растворим в гидроксидах, но нерастворим в уксусной кислоте.

4. Иодид-ион I^- образует с катионом Pb^{2+} жёлтый осадок:



Избегают добавления избытка реагента, в избытке KI осадок PbI_2 растворяется, образуя комплексное соединение $K_2[PbI_4]$.

Методика. После получения осадка прибавляют несколько капель воды и 2M раствора уксусной кислоты и нагревают пробирку до растворения осадка. При охлаждении (в струе воды под краном) осадок вновь образуется в виде блестящих золотистых кристаллов.

5. Дифенилтиокарбазон (дитизон).

Образует с катионами свинца(II) окрашенное в кирпично-красный цвет внутри-комплексное соединение.

Частные реакции обнаружения катиона Hg_2^{2+}

1. **Гидроксиды натрия и калия** образуют с катионом Hg_2^{2+} чёрный осадок оксида ртути(I): $Hg_2(NO_3)_2 + 2NaOH \rightarrow Hg_2O \downarrow + 2NaNO_3 + H_2O$

2. **Хромат калия K_2CrO_4** образует с катионами Hg_2^{2+} красный осадок $Hg_2^{2+}CrO_4$, не растворимый в гидроксидах и в разбавленной азотной кислоте.

3. **Дифенилкарбазон** образует с катионом ртути Hg_2^{2+} растворимое внутри-комплексное соединение фиолетового или синего цвета.

Методика. На капельную пластинку помещают каплю исследуемого раствора, прибавляют каплю 2%-ного HNO_3 и каплю дифенилкарбазона. При наличии $[Hg_2]^{2+}$ раствор окрашивается в синий или фиолетовый цвет.

Такую же окраску дают катионы ртути (II) и ионы CrO_4^{2-} , которые, в случае присутствия, должны быть удалены. В нейтральных и уксуснокислых растворах катионы Cu^{2+} , Fe^{2+} , Fe^{3+} , Cr^{3+} , Co^{2+} также дают окрашенные соединения.

ЗАНЯТИЕ 11

Систематический анализ смеси катионов

Теоретические основы – см. с. 26. **Систематическим** называется метод качественного анализа, основанный на разделении смеси ионов с помощью **групповых реагентов на группы** и последующем обнаружении ионов в пределах этих групп с помощью **избирательных** реакций.

Лабораторная работа

Систематический анализ смеси катионов второй аналитической группы (учебно-исследовательская работа)

Цель работы: изучить принципы систематического анализа смеси катионов.

Техника безопасности. Соблюдайте осторожность при работе с растворами аммиака, кислот и щелочей. Соблюдайте осторожность при работе с солями ртути и свинца - все соли ртути ядовиты, соединения свинца токсичны. Растворы солей ртути и свинца после окончания опытов не сливайте в канализацию, но в банку для слива.

Принцип разделения смеси катионов. Практически нет ни одного реактива, которым можно было бы открывать тот или иной катион второй группы в присутствии других катионов. Поэтому необходимо применить **систематический** ход анализа, т.е. **последовательно выделить каждый катион из этой смеси и затем обнаружить**, применяя **частные реакции**.

Разделение смеси катионов основано, во-первых, на **различной растворимости их хлоридов**. При температуре $20^{\circ}C$ растворимость: хлорид свинца 11,0 г/л, хлорид серебра $1,8 \cdot 10^{-3}$ г/л, хлорид ртути $2,0 \cdot 10^{-4}$ г/л. При температуре воды $100^{\circ}C$ раствори-

мость хлорида свинца увеличивается в три раза, в то время как растворимость хлорида серебра и хлорида ртути практически остаётся прежней. Это различие используется для отделения катиона Pb^{2+} от катионов Hg_2^{2+} и Ag^+ в виде хлоридов.

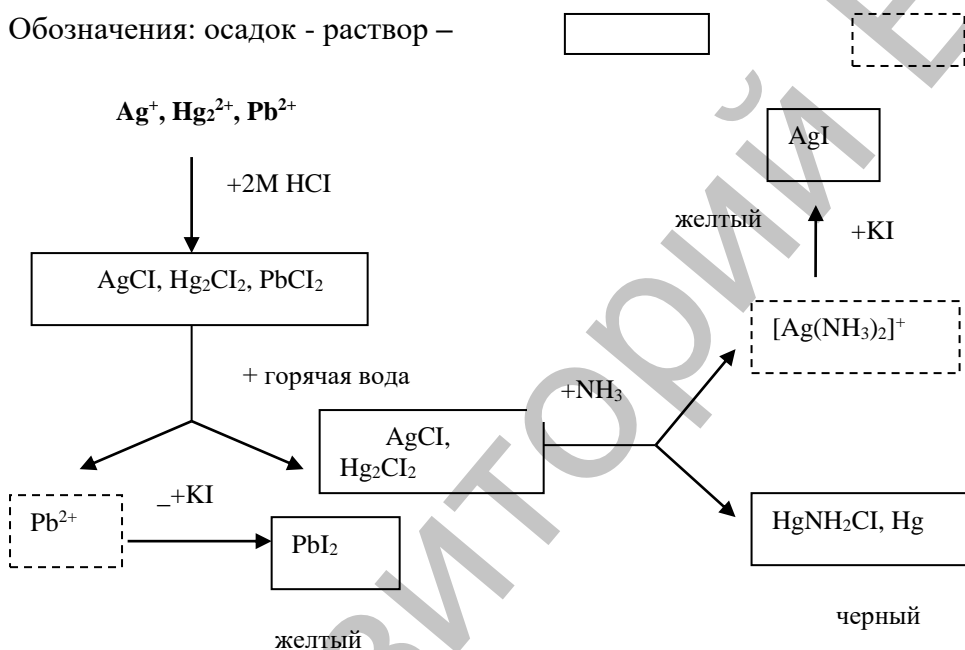
Во-вторых, для отделения катиона Hg_2^{2+} от катиона Ag^+ , к оставшемуся осадку их хлоридов добавляют раствор аммиака. Хлорид серебра под действием аммиака растворяется из-за образования растворимого комплекса: $AgCl + 2NH_3 \rightarrow [Ag(NH_3)_2]Cl$.

Хлорид ртути при этом образует хлорид димеркураммония, который неустойчив и разлагается на малорастворимый меркураммоний и металлическую ртуть, которая придаёт осадку чёрный цвет:



Схема систематического анализа смеси катионов второй аналитической группы (законспектируйте)

Обозначения: осадок - раствор –



1. Методика систематического анализа смеси катионов второй аналитической группы.

В коническую пробирку помещают пробу - 20-30 капель анализируемого раствора и, помешивая пробирку, добавляют по каплям 2M раствор HCl. Если присутствуют какие-либо катионы второй группы начинает выпадать белый осадок. В этом случае, добавляют по каплям раствор HCl до визуального окончания осаждения. Через 1-2 мин. осадок центрифугируют до образования прозрачной надосадочной жидкости. Центрифугат не используется – его сливают во вспомогательную пробирку. В отдельную пробирку наливают 1-2 мл дистиллированной воды. Подкисляют ее 2-3 каплями 2M HCl (для снижения растворимости осадка). Добавляют эту воду к осадку и промывают его, интенсивно встряхивают пробирку. Если осадок не взмучивается, можно перемешать его стеклянной палочкой. Центрифугируют, центрифугат далее также не используют – сливают во вспомогательную пробирку (выливают в конце в раковину). Заранее готовят горячую дистиллированную воду. Осадок промывают 2 раза горячей водой, каждый раз центрифугируют, сливая центрифугат в одну специальную пробирку. При этом, если присутствует хлорид свинца $PbCl_2$, то он переходит в раствор, а хлорид серебра $AgCl$ и хлорид ртути Hg_2Cl_2 , если они присутствуют, остаются в

осадке. Если ионы серебра и ртути отсутствовали в пробе, то осадок при промывании горячей водой полностью растворится.

В центрифугате открывают катион Pb^{2+} , а в осадке катион Ag^+ и Hg_2^{2+} .

Открытие катиона Pb^{2+} .

К 3-5 каплям центрифугата добавляют равный объем раствора иодида калия – если присутствует катион Pb^{2+} , то образуется жёлтый осадок иодида свинца PbI_2 . После получения осадка прибавляют несколько капель воды и 2М раствора уксусной кислоты и нагревают пробирку до растворения осадка. При охлаждении (в струе воды под краном) осадок вновь образуется в виде блестящих золотистых кристаллов.

Открытие катиона Hg_2^{2+} .

Если в конической пробирке остался осадок, то к нему приливают под тягой 5-7 капель раствора аммиака и перемешивают. Если присутствует катион Hg_2^{2+} , то осадок чернеет (в осадке - соль $HgNH_2Cl$ и ртуть). Осадок отделяют от раствора центрифугированием. Если присутствуют и катионы серебра, то они переходят под действием аммиака в раствор в виде комплексной соли.

Открытие катиона Ag^+ .

Центрифугат разливают на две пробирки. В одну из них приливают раствор иодида калия, а в другую – раствор азотной кислоты. При наличии катиона серебра в первой пробирке выпадает жёлтый осадок иодида серебра AgI , во второй – белый осадок хлорида серебра $AgCl$. В этом и другом случае происходит разрушение аммиачного комплекса: $[Ag(NH_3)_2]Cl \rightarrow [Ag(NH_3)_2]^+ + Cl^-$ $[Ag(NH_3)_2]^+ \rightarrow 2NH_3 + Ag^+$
 $2NH_3 + Ag^+ + 2H^+ + Cl^- \rightarrow AgCl \downarrow + 2NH_4^+$ $[Ag(NH_3)_2]Cl + 2HNO_3 \rightarrow AgCl \downarrow + 2NH_4NO_3$

В журнале после схемы систематического анализа оформляется:

«Отчет выполнения систематического анализа раствора №

1. Действие группового реагента: наблюдение (аналитический эффект) – ионное уравнение реакции (если она протекает):

вывод -

Примечание: каждая последующая стадия пишется, только если ее надо было проводить, исходя из результатов предыдущей стадии.

2. Открытие катиона Pb^{2+} реагент - , наблюдение - ионное уравнение реакции (если она протекает):

вывод -

3. Открытие катиона Hg_2^{2+} реагент- , наблюдение - ионное уравнение реакции (если она протекает):

вывод –

4. Открытие катиона Ag^+ реагент- , наблюдение - ионное уравнение реакции (если она протекает):

вывод -

Вывод: в анализируемом растворе № обнаружены ионы _____
Зачтено

ЗАНЯТИЕ 12–13

Химические методы обнаружения анионов

Теоретические основы. Анионы обычно обнаруживают дробным методом, и групповые реагенты используют только для установления наличия или отсутствия анионов той или иной группы.

Дробным называется метод, предполагающий обнаружение каждого иона в присутствии других с использованием специфических реакций либо проведение реакций в условиях, исключающих влияние других ионов.

Реакции обнаружения анионов могут быть основаны на их окислительно-восстановительных свойствах, способности образовывать малорастворимые соединения, а также на взаимодействии с кислотами с образованием газообразных продуктов.

Обнаружение некоторых анионов может проводиться систематическим методом. В систематическом методе **по растворимости солей бария и серебра анионы делятся на 3 аналитические группы** по групповому реагенту, с которым образуются малорастворимые соединения.

Лабораторная работа Обнаружение анионов

Цель работы: изучить реакции обнаружения анионов трех аналитических групп.

Оборудование: пробирки цилиндрические маленькие (1 пробирка с пробкой); дополнительный штатив для пробирок; пипетки; сосуды Ландольта – на столах. Водяная баня для пробирок; ступка – 1 экз. Анализируемые растворы – согласно списку ионов. Растворы реагентов – согласно тексту методик обнаружения ионов.

1. Обнаружение анионов 1-й аналитической группы



Групповой реагент на 1 группу анионов – хлорид бария.

1.1 Обнаружение иона SO_4^{2-}

С **групповым реагентом** в виде белого кристаллического осадка BaSO_4 , нерастворимого в соляной и азотной кислотах: $\text{SO}_4^{2-} + \text{Ba}^{2+} \longrightarrow \text{BaSO}_4 \downarrow$

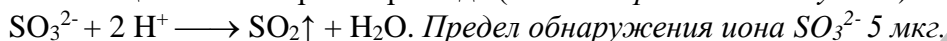
Предел обнаружения иона SO_4^{2-} 10 мкг. Ион бария образует малорастворимые осадки также со многими анионами слабых кислот и кислот средней силы: BaCO_3 , BaSO_3 , BaS_2O_3 , $\text{Ba}_3(\text{PO}_4)_2$, BaSiO_3 , BaCrO_4 . Однако все они растворяются в минеральных кислотах и поэтому обнаружению SO_4^{2-} в кислой среде не мешают. Затруднение возникает только при обнаружении SO_4^{2-} в присутствии SO_3^{2-} , S^{2-} , $\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$ из-за выпадения осадка элементарной серы, которую можно ошибочно принять за осадок BaSO_4 . Для устранения влияния этих анионов перед обнаружением SO_4^{2-} к раствору прибавляют соляную кислоту и его кипятят. Выпавший осадок серы отделяют. В фильтрате обнаруживают SO_4^{2-} действием хлорида бария.

Выполнение реакции. К 1-2 каплям анализируемого раствора прибавляют равный объем раствора соляной кислоты. К подкисленному раствору прибавляют 1-2 капли раствора BaCl_2 . В присутствии SO_4^{2-} выпадает белый кристаллический осадок.

1.2. Обнаружение иона SO_3^{2-} .

1. С групповым реагентом в виде белого кристаллического осадка BaSO_3 , растворимого в сильных кислотах: $\text{SO}_3^{2-} + \text{Ba}^{2+} \longrightarrow \text{BaSO}_3 \downarrow$

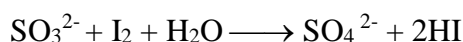
2. Реакция с сильными кислотами. Хлороводородная и серная кислоты разлагают сульфиты (как сухую соль, так и водные растворы) с выделением SO_2 , который можно обнаружить по характерному резкому запаху (запах загорающей спички), а также по обесцвечиванию раствора иода (или иод-крахмальной бумаги):



Выполнение реакции. К 1-2 каплям анализируемого раствора прибавить 2-3 капли раствора HCl . Осторожно понюхайте запах выделяющегося газа.

3. Восстановительные свойства (окислительно-восстановительные реакции).

Растворы окислителей: иодная вода, перманганата калия обесцвечиваются при взаимодействии в нейтральной среде с SO_3^{2-} - ионом, который при этом окисляется до SO_4^{2-} :



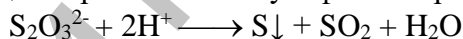
Предел обнаружения иона SO_3^{2-} 20 мкг.

К 1-2 каплям анализируемого раствора добавьте 1 каплю раствора крахмала и 1 каплю раствора иода (иодной воды). Обесцвечивание окраски иода и отсутствие синей окраски иод-крахмального комплекса – признак присутствия SO_3^{2-} .

1.3 Обнаружение иона $\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$

1. С групповым реагентом в виде белого кристаллического осадка BaS_2O_3 , растворимого в сильных кислотах: $\text{S}_2\text{O}_3^{2-} + \text{Ba}^{2+} \longrightarrow \text{BaS}_2\text{O}_3 \downarrow$

2. Реакция с сильными кислотами. Добавление растворов кислот HCl или H_2SO_4 приводит к диспропорционированию тиосульфата. Образуется коллоидная сера.



Предел обнаружения иона $\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$ 10 мкг.

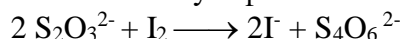
Выполнение реакции. К 2-3 каплям анализируемого раствора добавить 2-3 капли раствора HCl . В присутствии тиосульфат-иона выделяется сера в виде белой мути.

3. Нитрат серебра образует с $\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$ белый осадок тиосульфата серебра $\text{Ag}_2\text{S}_2\text{O}_3$, который постепенно становится черным вследствие образования сульфида серебра: $\text{S}_2\text{O}_3^{2-} + 2\text{Ag}^+ \longrightarrow \text{Ag}_2\text{S}_2\text{O}_3 \downarrow$ $\text{Ag}_2\text{S}_2\text{O}_3 + \text{H}_2\text{O} \longrightarrow \text{Ag}_2\text{S} \downarrow + \text{H}_2\text{SO}_4$

Поскольку тиосульфат серебра с избытком тиосульфата образует растворимые комплексные соединения, осадок тиосульфата серебра может выпасть только при условии избытка ионов серебра в растворе. Предел обнаружения иона SO_3^{2-} 10 мкг.

Выполнение реакции. К 1 капле анализируемого раствора добавить избыток (2-3) капли раствора нитрата серебра. В присутствии тиосульфат-иона выпадает белый осадок, который быстро желтеет, буреет и, наконец, становится черным.

4. Раствор иода восстанавливается тиосульфатом:



Раствор при этом обесцвечивается.

Предел обнаружения иона SO_3^{2-} 5 мкг.

Выполнение реакции. К 1 капле раствора иода (иодной воды) добавить по каплям анализируемый раствор. При наличии тиосульфата окраска иода исчезает.

1.4 Обнаружение иона CO_3^{2-}

1. С групповым реагентом в виде белого кристаллического осадка BaSO_3 , растворимого в кислотах, в т.ч. и уксусной: $\text{CO}_3^{2-} + \text{Ba}^{2+} \longrightarrow \text{Ba CO}_3 \downarrow$

2. Разбавленные кислоты, в т.ч. и уксусная, разлагают карбонаты с выделением углекислого газа, который можно обнаружить по помутнению известковой или баритовой воды: $\text{CO}_3^{2-} + 2 \text{H}^+ \longrightarrow \text{CO}_2 \uparrow + \text{H}_2\text{O}$ $\text{CO}_2 + \text{Ca}(\text{OH})_2 \longrightarrow \text{CaCO}_3 \downarrow + \text{H}_2\text{O}$. *Предел обнаружения иона CO_3^{2-} 10 мкг.*

Выполнение реакции. Реакция выполняется в сосуде Ландольта (*позволяет провести реакцию в замкнутом объеме*). В одно колено сосуда Ландольта помещается 1-2 мл известковой воды (раствор гидроксида кальция), в другое – 2-3 мл анализируемого раствора (или твердого вещества) и 3-4 мл раствора соляной кислоты. Сосуд закрывается пробкой. При наличии карбонат-ионов наблюдается выделение газа и помутнение известковой воды.

1.5 Обнаружение иона PO_4^{3-}

1. С групповым реагентом в виде белого кристаллического осадка BaHPO_4 , или $\text{Ba}_3(\text{PO}_4)_2$, растворимых в сильных кислотах:

а) в нейтральной среде $\text{PO}_4^{3-} + \text{Ba}^{2+} \longrightarrow \text{BaHPO}_4 \downarrow$;

б) в щелочной среде $\text{PO}_4^{3-} + \text{Ba}^{2+} + 2\text{OH}^- \longrightarrow \text{Ba}_3(\text{PO}_4)_2 \downarrow + 2\text{H}_2\text{O}$

2. Молибденовая жидкость (раствор молибдата аммония $(\text{NH}_4)_2\text{MoO}_4$ в азотной кислоте) из азотнокислых растворов осаждает желтый осадок молибдофосфата аммония, легко растворяющийся в щелочах и аммиаке и нерастворимый в азотной кислоте: $\text{PO}_4^{3-} + 3\text{NH}_4^+ + 12 \text{MoO}_4^{2-} + 24\text{H}^+ \longrightarrow (\text{NH}_4)_3[\text{PMo}_{12}\text{O}_{40}] \downarrow + 12\text{H}_2\text{O}$

Предел обнаружения иона PO_4^{3-} 0,5 мкг. Осадок растворим в избытке фосфата, поэтому реактив нужно брать в избытке. Мешают силикат-ионы.

Выполнение реакции. К 1-2 каплям анализируемого раствора прибавить 3-5 капель молибденовой жидкости и слегка нагреть (*например, на водяной бане*). В присутствии иона PO_4^{3-} образуется желтый кристаллический осадок. Если осадок сразу не образовался, то дать постоять в штативе.

Разделите осадок на три части и проверьте его растворимость в растворах азотной кислоты, щелочи, аммиака.

Если фосфата меньше, чем предел обнаружения, появится только желтое окрашивание раствора.

2. Обнаружение анионов II аналитической группы

Cl^- , Br^- , I^- , S^{2-} , SCN^- , CN^- , BrO_3^- , IO_3^- .

Анионы второй группы образуют осадки с Ag^+ в присутствии HNO_3 .

Групповой реагент на вторую группу анионов – **нитрат серебра**.

2.1 Обнаружение иона Cl^-

1. Нитрат серебра образует с хлорид-ионами белый творожистый осадок хлорида серебра: $\text{Cl}^- + \text{Ag}^+ \longrightarrow \text{AgCl} \downarrow$.

Хлорид серебра не растворяется в азотной кислоте, но легко растворяется при действии веществ, способных связывать ион серебра в комплекс, например в аммиаке. *Предел обнаружения – 10 мкг хлорида.*

Выполнение реакции. К 1-2 каплям исследуемого раствора добавить 1 каплю раствора нитрата серебра. В присутствии хлорид-ионов выпадает белый творожистый осадок. Разделите осадок на две части и проверьте его растворимость в растворах азотной кислоты и аммиака.

2. Ацетат свинца образует с хлорид-ионами малорастворимый в холодной воде осадок, который заметно растворим в горячей воде: $2 \text{Cl}^- + \text{Pb}^{2+} \longrightarrow \text{PbCl}_2 \downarrow$.

Предел обнаружения 25 мкг иона Cl^- .

Выполнение реакции. К 2-3 каплям анализируемого раствора добавить 3-4 капли раствора ацетата свинца. В присутствии ионов Cl^- сразу появляется белый **кристаллический** осадок.

Дополнительно нагрейте раствор с осадком на водяной бане, перемешивая стеклянной палочкой, до растворения осадка. Затем поставьте раствор в штатив. При медленном охлаждении из раствора выделяются **игольчатые** кристаллы.

2.2 Обнаружение иона Br^-

1. Нитрат серебра образует с бромид-ионами белый творожистый осадок бромида серебра: $\text{Br}^- + \text{Ag}^+ \longrightarrow \text{AgBr} \downarrow$. Бромид серебра, в отличие от AgCl , не растворяется в азотной кислоте, плохо растворим и в растворе аммиака. *Предел обнаружения – 5 мкг бромид-ионов.*

Выполнение реакции. К 1-2 каплям анализируемого раствора добавить 1 каплю раствора нитрата серебра. В присутствии бромид-ионов выпадает белый осадок.

Разделите осадок на 2 части и проверьте, что не растворяется в растворах азотной кислоты и аммиака

2. Ацетат свинца из раствора солей брома осаждает белый осадок PbBr_2 , нерастворимый в HNO_3 , растворимый в щелочах и ацетате аммония:

$2 \text{Br}^- + \text{Pb}^{2+} \longrightarrow \text{PbBr}_2 \downarrow$. *Предел обнаружения 20 мкг бромид-ионов.*

Выполнение реакции. К 2-3 каплям анализируемого раствора добавить 3-4 капли раствора ацетата свинца. В присутствии бромид-ионов сразу появляется белый кристаллический осадок. Проверьте растворимость осадка в растворе щелочи.

2.3 Обнаружение иона I^-

1. Нитрат серебра образует с иодид-ионами желтый осадок иодида серебра: $\text{I}^- + \text{Ag}^+ \longrightarrow \text{AgI} \downarrow$. Иодид серебра не растворяется в азотной кислоте и аммиаке (отличие от AgCl и AgBr) и растворяется в растворе тиосульфата натрия вследствие образования очень прочных комплексных ионов AgS_2O_3^- , $\text{Ag}(\text{S}_2\text{O}_3)^{3-}$.

Предел обнаружения I^- - 1 мкг.

Выполнение реакции. К 1-2 каплям анализируемого раствора добавить 1 каплю раствора нитрата серебра. В присутствии иодид-ионов выпадает желтый осадок.

Разделите осадок на три части и проверьте его растворимость в растворах азотной кислоты, аммиака и тиосульфата натрия.

2. Соли меди (II) окисляют иодид-ион до свободного иода:

$4 \text{I}^- + 2\text{Cu}^{2+} \longrightarrow \text{Cu}_2\text{I}_2 + \text{I}_2$. *Предел обнаружения I^- 0,1 мкг.*

Выполнение реакции. К 1-2 капле анализируемого раствора добавить 2-3 капли раствора соли меди (II). В присутствии иодид-ионов выпадает серый осадок иодида меди (I) и выделяется свободный иод - серая окраска осадка маскируется окраской иода.

3. Обнаружение анионов III аналитической группы NO_3^- , NO_2^- , CH_3COO^-

На анионы третьей группы нет группового реагента.

3.1 Обнаружение иона NO_3^- .

1. Дифениламин в сернокислой среде с NO_3^- дает синее окрашивание. Появление окраски объясняется окислением реагента. *Предел обнаружения 0,5 мкг NO_3^- . Реакция -*

неселективная - обнаружению NO_3^- с помощью этой реакции мешают другие ионы-окислители NO_2^- , $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$, MnO_4^- , Ce^{4+} .

Выполнение реакции. На капельную пластинку поместить 1 каплю раствора дифениламина (**осторожно раствор в концентрированной серной кислоте!**). Добавить каплю анализируемого раствора. В присутствии нитрата сразу появляется интенсивная синяя окраска.

3.2 Обнаружение иона NO_2^- .

1. Иодид калия (или натрия) в слабокислых растворах окисляется нитрит-ионом до иода: $2\text{NO}_2^- + 2\text{I}^- \longrightarrow 2\text{NO} + \text{I}_2$. В присутствии крахмала реакция обладает весьма низким пределом обнаружения (0,1 мкг/мл). Но реакция - не селективная - аналогичную реакцию дают многие окислители.

Выполнение реакции. К 1 капле анализируемого раствора прибавить 1 каплю раствора уксусной кислоты и 1 каплю раствора иодида калия. В присутствии нитрата наблюдается пожелтение раствора. При добавлении 1 капли раствора крахмала раствор окрашивается в синий цвет.

2. Перманганат калия обесцвечивается раствором нитрита в слабокислой среде. $5\text{NO}_2^- + 2\text{MnO}_4^- + 6\text{H}^+ \longrightarrow 2\text{Mn}^{2+} + 5\text{NO}_3^- + 3\text{H}_2\text{O}$. Предел обнаружения 5 мкг NO_2^- . Реакция - не селективная. Аналогичный эффект наблюдается при действии на раствор перманганата многих восстановителей.

Выполнение реакции. К 1 капле анализируемого раствора прибавить 1 каплю раствора азотной кислоты и 1 каплю раствора перманганата калия. Наблюдается обесцвечивание раствора.

3.3 Обнаружение иона CH_3COO^-

1. Кристаллический KHSO_4 (или NaHSO_4) при растирании с сухим веществом, содержащим ацетаты, выделяет свободную уксусную кислоту, которую можно обнаружить по специфическому запаху: $\text{CH}_3\text{COONa} + \text{NaHSO}_4 \longrightarrow \text{Na}_2\text{SO}_4 + \text{CH}_3\text{COOH}\uparrow$
Предел обнаружения CH_3COO^- 1 мкг.

Выполнение реакции. В ступку поместить небольшую анализируемую твердую пробу, добавить несколько кристаллов гидросульфата натрия или калия и тщательно растереть. В присутствии ацетата появляется специфический запах уксусной кислоты.

2. Серная кислота при взаимодействии с ацетатами вытесняет более слабую уксусную кислоту, которую можно обнаружить по специфическому запаху: $\text{CH}_3\text{COONa} + \text{H}_2\text{SO}_4 \longrightarrow \text{NaHSO}_4 + \text{CH}_3\text{COOH}\uparrow$. Предел обнаружения 15 мкг ацетата.

Выполнение реакции. К 1-2 каплям анализируемого раствора прибавить 3-4 капли раствора H_2SO_4 (1:1) и нагреть на водяной бане.

В присутствии ацетат-ионов появляется запах уксусной кислоты.

3. Реакция с этанолом.

Выполнение реакции. К 1-2 каплям анализируемого раствора прибавить 1-2 капли раствора H_2SO_4 (1:1) и 2-3 капли этилового спирта. Смесь нагреть на водяной бане. Появляется приятный фруктовый запах уксусно-этилового эфира.

ЗАНЯТИЕ 14

Химические методы обнаружения неорганических веществ

Лабораторная работа

Распознавание кислот, оснований и солей в растворе методом перекрестных взаимодействий (попарных смешений) (Учебно-исследовательская работа)

Задание: В выданных семи пронумерованных пробирках находятся 5%-ные водные растворы следующих веществ: серная кислота, гидроксид натрия, хлорид кальция, сульфат магния, гидрофосфат натрия, гидрокарбонат натрия, карбонат натрия.

Проведите распознавание (обнаружение) растворенных веществ – установите, раствор какого вещества содержится в каждой пробирке. *Дополнительные реактивы не используются.*

Такого типа задания, в том числе и данное задание, являются типичными для учащихся 9-х классов на экспериментальном туре областного и заключительном этапах Республиканской олимпиады по химии.

Указания к выполнению. Выполнить такое задание можно «методом перекрестных взаимодействий (попарных смешений)». Обнаружение растворенных веществ этим методом сводится к следующим этапам.

1. Первый этап. Анализ условия задачи, составление плана действий по обнаружению веществ и предполагаемые результаты.

Для записи результатов рассуждений составляется специальная таблица – «таблица возможных взаимодействий», в заголовках столбцов (первая строка) и строк (первый столбец) которой вписывают формулы указанных в задании веществ в одном и том же порядке. Число столбцов равно числу растворов +1 (заголовки). Число строк будет больше на одну - нижняя строка - дополнительная. Посредине таблицы по диагонали, по ячейкам, соответствующим одному и тому же веществу проводится черта, т.к. один и тоже раствор сам с собой не сливаются.

Нарисуйте в протоколе такую таблицу 1 - см. ниже образец и заполните ее.

Заполнение таблицы. Таблица т.о. состоит из двух зеркально симметричных частей, разделенных диагональю, поэтому, вначале можно заполнить одну из этих частей (верхнюю или нижнюю), а затем вторую часть заполнить зеркально первой. В ячейках таблицы записываются предполагаемые аналитические сигналы – наблюдения, которые ожидаются при попарном смешении (сливании) растворов веществ, формулы которых записаны в заголовках столбца и строки для данной ячейки. Для обозначения ожидаемых аналитических эффектов используют известные знаки: ↓ – образование осадка (используем таблицу растворимости); ↑ – выделение газа; Q – выделение тепла (при взаимодействии сильных кислот и оснований). Прочерк – отсутствие видимых изменений.

В этих же ячейках запишите формулы продуктов, с образованием которых связаны эти ожидаемые наблюдения – малорастворимых веществ, газов, или воды. В дополнительной нижней строке, в нижних ячейках каждого столбца, запишите суммарное количество малорастворимых продуктов, газообразных продуктов, Q – аналитические эффекты для вещества, записанного в заголовке столбца.

Таблица 1 – **Возможные взаимодействия веществ при попарном смешивании**

Вещества	H ₂ SO ₄							
H ₂ SO ₄								
аналитические эффекты суммарно								

2. Второй этап – практический, проведение химического анализа в соответствии с заданием.

Нарисуйте по образцу табл. 2, в заголовках ее столбцов и строк впишите в одном и том же порядке номера от 1 до 7 - пробирок с анализируемыми растворами.

Используя дополнительные пробирки и пипетки, сливаете небольшие порции (2-3 капли) каждого раствора, номер которого указан в заголовках столбцов с другими растворами, номера которых указаны в заголовках строк, или наоборот.

Отмечаете в соответствующих ячейках табл. 2 наблюдения. Используйте те же обозначения аналитических эффектов, что и в табл. 1 - ↓, ↑, Q. Отсутствие эффектов обозначайте прочерком -. Можно также использовать капельный анализ – смешивать по капле растворов на капельных пластинках или стеклах.

Таблица 2 – Аналитические сигналы при проведении химического анализа

№ пробирки	1						
1							
аналитические эффекты суммарно							

Записывайте наблюдения при попарном смешивании, см. пример ниже.

Пример записи возможных наблюдений (если растворов 5):

1+2 – выпадает белый осадок;

1+3 – видимых изменений не наблюдается;

1+4 – в зависимости от порядка приливания растворов может выпасть осадок, растворяющийся в избытке реактива;

1+5 – выпадает осадок бурого цвета;

2+3 – выпадает осадок белого цвета;

2+4 – видимых изменений не наблюдается;

2+5 – видимых изменений не наблюдается;

3+4 – наблюдается помутнение;

3+5 – выпадает белый осадок;

4+5 – видимых изменений не наблюдается.

Далее запишите уравнения протекающих реакций, когда при сливании наблюдался видимый аналитический сигнал.

3. Третий этап решения задачи – анализ результатов реакции и соотнесение их с конкретными веществами в задании.

Суть его заключается в сравнении двух таблиц 1 и 2 – мысленных рассуждений и реального анализа. Прежде всего сравнивают нижние строки - аналитические эффекты суммарно, ищут совпадение.

Примечания: 1. Предполагаемый результат и реальный (по числу осадков и т.п.) не всегда полностью совпадают, т. к. реальные реакции осуществляются при опреде-

ленных концентрациях, температуре, освещении, избытке или недостатке одного из участников реакции, определенной кислотности или щелочности среды.

2. Если для двух веществ получаются одинаковые результаты, их можно будет идентифицировать с помощью уже распознанных веществ или по каким-либо другим аналитическим признакам, по дополнительным условиям, содержащимся в тексте задания.

4. Записываются **Результаты анализа:**

в пробирке 1 – раствор _____, т.к. _____
в пробирке 2 – раствор _____, т.к. _____
в пробирке 3 – раствор _____, т.к. _____
в пробирке 4 – раствор _____ т.к. _____
в пробирке 5 – раствор _____ т.к. _____
в пробирке 6 – раствор _____ т.к. _____
в пробирке 7 – раствор _____, т.к. _____

Результаты проверяются у преподавателя, который ставит подпись после Зачтено.

ЗАНЯТИЕ 15

Хроматография для разделения и обнаружения неорганических веществ

Подготовка к занятию: 1. Теория: Основы аналитической химии. / Под ред. Ю. А. Золотова. – М.: Высш. шк., – Кн.1(1999). - С. 216-238, или (2004). - С. 6--79; или Жерносек, А.К. Аналитическая химия для будущих провизоров. Часть 1. - С. 99-105. (файлы находятся на странице дисциплины Аналитическая химия в sdo.vsu).

Вопросы для самопроверки: Основы аналитической химии. Задачи и вопросы / Под ред. Ю. А. Золотова. – С. 186, №1-3.

Работа на занятии

Теоретические основы. Разделение – процесс, в результате которого компоненты исходной смеси, отделяются один от другого.

Хроматография - метод разделения смесей веществ или частиц, основанный на различии в скоростях их перемещения в системе, состоящей из несмешивающихся и движущихся друг относительно друга фаз.

В качестве **неподвижной фазы** в хроматографическом процессе выступает твёрдое вещество (сорбент) или плёнка жидкости, нанесённая на твёрдый носитель, а в качестве **подвижной фазы (ПФ)** – жидкость или газ, протекающий через неподвижную фазу.

Жидкостная хроматография - группа хроматографических методов, в которых подвижной фазой является жидкость.

В **плоскостной хроматографии** подвижная фаза перемещается в тонком плоском слое сорбента. Методика получения плоскостных хроматограмм включает в себя следующие этапы: предварительный этап - подготовка сорбента и исследуемой пробы; нанесение исследуемой пробы на хроматографическую пластинку или бумагу; хроматографирование; высушивание хроматограммы; обнаружение пятен (зон) разделённых компонентов пробы. Плоскостная хроматография используется, главным образом, для обнаружения и идентификации веществ.

Лабораторная работа

Качественный анализ смеси катионов методом бумажной хроматографии

Задание. Выполните хроматографический анализ согласно нижеприведенным методикам. Для каждого анализа напишите в протоколе названия проявителей и уравнения реакций проявителей с обнаруживаемыми ионами. Зарисуйте хроматограммы в соответствии с образцами. Подпишите на этих рисунках цвета окрашенных зон.

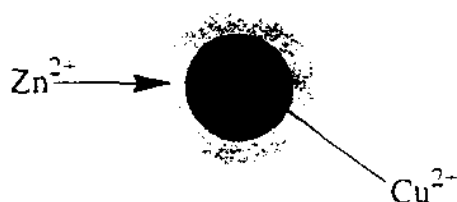
Представьте преподавателю этот протокол и хроматограммы.

Техника безопасности. Растворы органических реагентов, используемых как проявители, готовят в токсичных органических растворителях, хлороформе или четыреххлористом углероде. Работать с ними можно только при включенной тяге. После проявления хроматограмму оставляйте под тягой до испарения органического растворителя, что определяют по исчезновению их запаха.

Методики

Рекомендация: старайтесь наносить минимальное количество растворов – одновременно прикасайтесь пипеткой к бумаге.

1. Обнаружение катионов меди и цинка(II)



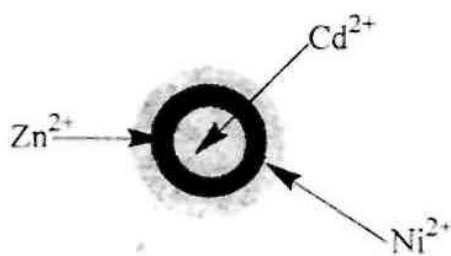
На стекло помещают полоску хроматографической бумаги, которая была подготовлена заранее - пропитанной раствором тиомочевины. В середину бумаги с помощью пипетки помещают каплю смеси растворов солей меди и цинка(II). Когда раствор впитается, в центр пятна помещают 1-2 капли воды (ПФ). После окончания продвижения (впитывания) воды, хроматограмму проявляют – смачивают раствором дитизона (под тягой). В центре образуется грязно-фиолетовое пятно, соответствующее ионам меди, По периферии этого пятна наблюдается розовое кольцо, соответствующее ионам цинка:

2. Обнаружение катионов меди (II) и висмута(III)



На стекло помещают полоску хроматографической бумаги, пропитанной раствором тиомочевины. В середину бумаги с помощью пипетки помещают каплю смеси растворов солей меди (II) и висмута(III). Когда раствор впитается, в центр пятна помещают 1-2 капли воды (ПФ). После окончания продвижения (впитывания) воды, хроматограмму проявляют – смачивают раствором дитизона (под тягой). В центре образуется грязно-фиолетовое пятно, соответствующее ионам меди, По периферии этого пятна наблюдается желтое кольцо, соответствующее ионам висмута:

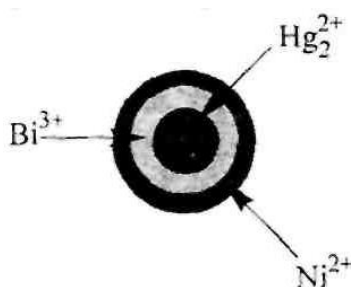
3. Обнаружение катионов цинка, кадмия (II) и никеля(II)



На стекло помещают полоску хроматографической бумаги, пропитанной раствором тиомочевина. В середину бумаги с помощью пипетки помещают каплю смеси растворов солей цинка, кадмия (II) и никеля(II). Когда раствор впитается, в центр пятна помещают 1-2 капли воды (ПФ).

После окончания продвижения (впитывания) воды, хроматограмму проявляют – смачивают раствором дитизона (под тягой). В центре образуется оранжевая зона, соответствующая ионам кадмия. В середине находится красное кольцо, соответствующее ионам цинка. По периферии этого пятна наблюдается серое кольцо, соответствующее ионам никеля:

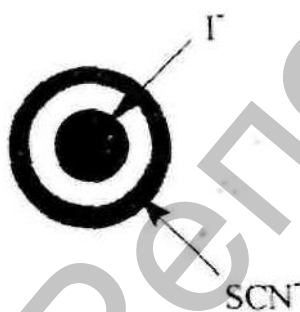
4. Обнаружение катионов висмута(III), ртути(I) и никеля(II).



На стекло помещают полоску хроматографической бумаги, пропитанной раствором тиомочевина. В середину бумаги с помощью пипетки помещают каплю смеси растворов солей висмута(III), ртути(I) и никеля(II). Когда раствор впитается, в центр пятна помещают 1-2 капли воды (ПФ). После окончания продвижения (впитывания) воды, хроматограмму высушивают на воздухе. *В это время можно выполнить анализ № 5.*

Хроматограмму проявляют вначале парами аммиака, для чего ее подносят на 2-3 секунды к отверстию склянки с 2 М раствором аммиака (под тягой). В центре образуется черная зона, соответствующая ионам ртути, Затем проявляют вторым проявителем – раствором диметилглиоксима. Для этого это пятно обводят по периферии кисточкой, смоченной раствором диметилглиоксима (можно также использовать вместо кисточки пипетку или капилляр). Наблюдается красное кольцо, соответствующее ионам никеля:

5. Обнаружение тиоцианат- и иодид-ионов



На стекло помещают полоску хроматографической бумаги, заранее пропитанной раствором хлорного железа. В центр бумаги помещают 1 каплю смеси растворов тиоцианата и иодида. Когда раствор впитается, в центр пятна помещают 1-2 капли воды (ПФ). По окончании продвижения (впитывания) воды, хроматограмму проявляют – смачивают раствором крахмала. В центре образуется синее пятно, соответствующее иодид-ионам, По периферии этого пятна наблюдается красное кольцо, соответствующее продукту взаимодействия тиоцианат-ионов с ионами железа (III):

ЗАНЯТИЕ 16

Экстракция для разделения и обнаружения неорганических веществ

Подготовка к занятию: 1. Теория: Жерносек, А.К. Аналитическая химия для будущих провизоров. Часть 1. - С. 95-99. (файл находится на странице дисциплины Аналитическая химия в sdo.vsu).

Работа на занятии

Теоретические основы. Разделение - процесс, в результате которого компоненты исходной смеси, отделяются один от другого.

Концентрирование - процесс или операция повышения содержания определяемого вещества по отношению к матрице или матричным компонентам.

Жидкость-жидкостная экстракция - метод разделения и концентрирования ионов или веществ, основанный на их различном распределении между двумя несмешивающимися жидкими фазами, обычно между водой и несмешивающимся с ней органическим растворителем.

Жидкая фаза (органический растворитель или их смесь), в которую переходит вещество, например, из водной фазы называется **экстрагент**. Если экстракция обусловлена образованием новых химических соединений, то **экстрагентом** обычно называют **реагент, при взаимодействии с которым образуется экстрагируемое соединение**. Отделённая органическая фаза, содержащая вещество, экстрагированное из водной фазы, называется **экстрактом**.

Лабораторная работа

Разделение и обнаружение ионов с использованием метода экстракции

Цель работы. Приобрести представления о проведении жидкость-жидкостной экстракции как методе разделения, концентрирования и обнаружения ионов.

Техника безопасности. Органические растворители используемые для экстракции могут быть токсичны. Работать с ними можно только при включенной тяге.

Задание. Проведите аналитические процедуры согласно указанным нижеприведенным методикам. Выполните указанные задания.

1. Экстракционное разделение катионов железа(III) и кобальта(II)

Методика. В пробирку поместите 3 капли исходного раствора, содержащего нитрат кобальта(II) и хлорид железа(III) (2:1).

Добавьте 1 см³ раствора тиоцианата калия и перемешайте. Добавьте при включенной тяге 2 см³ амилового спирта, затем немного порошка фторида натрия. Интенсивно перемешайте. Затем, для разделения фаз, поставьте пробирку в штатив и закройте пробкой. Через некоторое время сделайте наблюдение - запишите окраску неводного слоя. Напишите ионные уравнения реакций, учитывая, что при взаимодействии катионов с тиоцианат-анионами образуются тетрацианатный комплекс кобальта(II) и гексацианатный комплекс железа(III), который затем превращается в более устойчивый гексафторидный комплекс.

Зарисуйте пробирку с полученной двухфазной системой, укажите стрелками и подпишите формулы комплексных ионов, которые концентрируются в неводном и водном слоях (фазах). Подпишите окраску неводного слоя.

2. Экстракция и обнаружение катионов никеля (II) и кобальта(II) в виде диметилглиоксиматов

Методика. В одну пробирку поместите 5 капель раствора нитрата никеля(II), 10 капель раствора аммиака и несколько капель раствора диметилглиоксима (ДМГО).

Затем добавьте при включенной тяге примерно 2 см³ хлороформа и встряхивайте пробирку до окрашивания слоя хлороформа. Закройте пробирку пробкой до сливания.

Во вторую пробирку поместите по 5 капель растворов нитрата кобальта(II), аммиака и ДМГО. Встряхните – образуется окрашенный диметилглиоксимат кобальта, который не экстрагируется хлороформом. Убедитесь в этом, добавив при включенной тяге примерно 1 см³ хлороформа и встряхивая пробирку. Закройте пробирку пробкой до сливания.

Задание. Зарисуйте пробирки с полученными двухфазными системами, укажите стрелками фазы (слоя), в которых концентрируются Ni(ДМГО)₂ и Co(ДМГО)₂, подпишите названия слоев, указанные формулы комплексов и их окраску.

3. Экстракционное разделение ионов Hg(II), Zn(II), Cd(II)

Исходный раствор - подкисленный (рН 1-2) водный раствор содержащий ионы Hg(II), Zn(II) и Cd(II).

Методика.

1. Экстракционное отделение Hg(II). Около 10 капель исходного раствора перелейте в маленькую делительную воронку, добавьте при включенной тяге около 10 капель четыреххлористого углерода (или хлороформа) и 2-3 капли раствора дитизона. Закройте воронку пробкой и встряхивайте около 2-х минут.

После расслаивания зарисуйте делительную воронку с полученной двухфазной системой, Подпишите окраску неводной фазы (слоя). *Пояснение: После расслаивания органическая фаза содержит дитизонат ртути(II).*

2. Отделение Zn(II). Разделите фазы - слейте органическую фазу в одну пробирку, а затем в слив; а оставшийся водный раствор в маленькую делительную воронку, добавьте раствор ацетата натрия до рН 4-5 (контроль индикаторной бумагой), 1/2 шпателя кристаллического тиосульфата натрия. Добавьте при включенной тяге 7-8 капель четыреххлористого углерода (или хлороформа), и 3-5 капель раствора дитизона. Закройте воронку пробкой и встряхивайте около 3-х минут.

Разделите фазы, сливая в отдельные пробирки. После расслаивания зарисуйте делительную воронку с полученной двухфазной системой, Подпишите окраску неводной фазы (слоя). *Пояснение: После расслаивания органическая фаза содержит дитизонат цинка, а водная комплексы Cd(II) с тиосульфат-ионами.*

ЛИТЕРАТУРА

Основная

1. Основы аналитической химии: в 2 кн. Кн. 1. Общие вопросы. Методы разделения: учеб. пособие для вузов / Ю.А. Золотов [и др.]; под ред. Ю.А. Золотова. – Изд. 2-е. – М.: Высш. шк., 1999. – 351 с. – Изд. 3-е, 2004. Изд. 5-е. – М.: ИЦ Академия. – 416 с.
2. Жебентяев, А.И. Аналитическая химия. Химические методы анализа / А.И. Жебентяев, А.К. Жерносек, И.Е. Талуть. – 2-е изд. – Минск: Новое знание, 2011. – 542 с.
3. Жерносек, А.К. Аналитическая химия для будущих провизоров. Часть 1. Учебное пособие / А.К. Жерносек, И.Е. Талуть / под ред. А.И. Жебентяева. – Витебск: ВГМУ, 2003. – 362 с.
4. Основы аналитической химии. Задачи и вопросы: учеб. пособие для вузов / В.И. Фадеев и [и др.]; под ред. Ю.А. Золотова. – М.: Высш. шк., 2002. – 412 с.
5. Основы аналитической химии. Практическое руководство: учеб. пособие для вузов / В.И. Фадеева [и др.]; под ред. Ю.А. Золотова. – М.: Высш. шк., 2001. Лаборатория знаний. – М., 2017. – 462 с.

Дополнительная

1. Меркушева, С.А. Методика решения задач по аналитической химии / С.А Меркушева. – Минск: Выш. шк., 1985. – 223 с.
2. Материалы интернета.

Учебное издание

**ЛАБОРАТОРНЫЕ ЗАНЯТИЯ
ПО АНАЛИТИЧЕСКОЙ ХИМИИ**

Методические рекомендации

В 2 частях

Часть 1

Составитель

БЫСТРЯКОВ Владимир Петрович

Технический редактор

Г.В. Разбоева

Компьютерный дизайн

Л.Р. Жигунова

Подписано в печать .2021. Формат 60x84 ¹/₁₆. Бумага офсетная.

Усл. печ. л. 2,67. Уч.-изд. л. 2,49. Тираж экз. Заказ .

Издатель и полиграфическое исполнение – учреждение образования
«Витебский государственный университет имени П.М. Машерова».

Свидетельство о государственной регистрации в качестве издателя,
изготовителя, распространителя печатных изданий

№ 1/255 от 31.03.2014.

Отпечатано на ризографе учреждения образования
«Витебский государственный университет имени П.М. Машерова».

210038, г. Витебск, Московский проспект, 33.