

МІНІСТЕРСТВО ОСВІТИ І НАУКИ УКРАЇНИ
ПОЛТАВСЬКИЙ НАЦІОНАЛЬНИЙ ПЕДАГОГІЧНИЙ УНІВЕРСИТЕТ
ІМЕНІ В. Г. КОРОЛЕНКА

КАФЕДРА ХІМІЇ ТА МЕТОДИКИ ВИКЛАДАННЯ ХІМІЇ

Стрижак С.В.

ЛАБОРАТОРНИЙ ЗОШИТ З АНАЛІТИЧНОЇ ХІМІЇ

Частина I

ЯКІСНИЙ АНАЛІЗ



ПОЛТАВА, 2023

УДК 543.062(075.8)
Л12

*Затверджено на засіданні Вченої ради Полтавського національного педагогічного
університету імені В.Г. Короленка
(протокол №14 від 30 червня 2023 року)*

Укладачі:

кандидат педагогічних наук, доцент кафедри хімії та методики викладання хімії
Полтавського національного педагогічного університету імені В.Г. Короленка
Стрижак Світлана Володимирівна

РЕЦЕНЗЕНТИ:

кандидат хімічних наук, доцент, завідувач кафедри хімії Полтавського
державного медичного університету Іващенко Олена Дмитрівна

кандидат хімічних наук, доцент кафедри хімії та методики викладання хімії
Полтавського національного педагогічного університету імені В.Г. Короленка
Шинкаренко Валентин Іванович

Стрижак С.В.

Л 12 Лабораторний зошит з аналітичної хімії. Частина І. Якісний аналіз: навчальний
посібник. – Полтава: ПНПУ імені В.Г. Короленка, 2023. – 74 с.

Навчальний посібник містить матеріал для підготовки до лабораторних занять
та самостійної роботи здобувачів освіти спеціальності 102 Хімія: теоретичні питання
для самостійної підготовки студентів, методичні рекомендації до виконання
лабораторних робіт з якісного аналізу, завдання для самостійної роботи, приклади
розв'язування завдань, контрольні питання та список рекомендованої літератури для
підготовки.

© Стрижак С.В., 2023

© Полтавський національний педагогічний
університет імені В.Г. Короленка, 2023

Теми лабораторних занять

№ з/п	Назва теми	Кількість годин	
		Денна форма навчання	Заочна форма навчання
Змістовий модуль 1. Якісний аналіз			
1	Теоретичні основи хімічного аналізу. Реакції і хід аналізу суміші першої аналітичної групи катіонів	4	
2	Закон дії мас як теоретична основа якісного аналізу. Реакції і хід аналізу суміші другої аналітичної групи катіонів	4	
3	Типи хімічної взаємодії в хімічному аналізі. Реакції і хід аналізу суміші третьої аналітичної групи катіонів	4	
4	Аналіз суміші катіонів першої, другої та третьої аналітичної групи. (Контрольна задача)	4	
5	Йонний добуток води. Обчислення рН розчинів кислот і основ. Реакції і хід аналізу суміші четвертої аналітичної групи катіонів	4	
6	Буферні розчини. Реакції і хід аналізу суміші п'ятої аналітичної групи катіонів	4	
7	Гідроліз солей. Реакції і хід аналізу суміші шостої аналітичної групи катіонів	4	
8	Аналіз суміші катіонів четвертої, п'ятої та шостої аналітичної групи. (Контрольна задача)	4	
9	Аналіз суміші катіонів першої, другої, третьої четвертої, п'ятої та шостої аналітичної групи. (Контрольна задача)	4	
10	Реакції осадження-розчинення. Реакції і хід аналізу суміші першої аналітичної групи аніонів.	4	
11	Реакції окиснення-відновлення. Реакції і хід аналізу суміші другої аналітичної групи аніонів.	4	
12	Реакції комплексоутворення. Реакції і хід аналізу суміші третьої аналітичної групи аніонів.	4	
13	Аналіз суміші аніонів першої, другої та третьої аналітичної групи. (Контрольна задача)	4	
14	Аналіз твердої речовини (Контрольна задача)	12	

Разом за I модуль		64	
Змістовий модуль 2. Кількісний аналіз			
16	Кількісний аналіз, ваги та зважування Гравіметричний аналіз. Визначення кристалізаційної води в барій хлориді	8	
17	Визначення барію в кристалогідраті барію	4	
18	Загальна характеристика титриметричного аналізу. Методи нейтралізації або кислотно- основного титрування	12	
19	Визначення вмісту натрій гідроксиду в розчині невідомої концентрації (способом піпетування). Контрольна задача	4	
20	Визначення натрій гідроксиду та натрій карбонату за умов спільної їх присутності. Контрольна задача	4	
21	Визначення гідролітичної кислотності ґрунту. Контрольна задача	4	
23	Контрольна задача (методи нейтралізації або кислотно-основного титрування)	4	
24	Окисно-відновне титрування. Перманганатометрія	8	
25	Йодометрія	8	
27	Контрольна задача. Йодометрія	4	
28	Комплексонометрія	4	
29	Контрольна задача. Комплексонометрія	4	
30	Комплексонометрія.	4	
31	Виконання індивідуального науково- дослідницького завдання	4	
32	Виконання індивідуального науково- дослідницького завдання	4	
33	Захист проекту	4	
Разом за II модуль		84	
Разом		148	

Самостійна робота

№ з/п	Назва теми	Кількість годин	
		Денна форма навчання	Заочна форма навчання
1	Тема 1. Вступ. Якісний аналіз.	15	
2	Тема 2. Якісний аналіз катіонів. Якісний аналіз аніонів.	15	
3	Тема 3. Закон дії мас як теоретична основа якісного аналізу.	16	

4	Тема 4. Закон дії мас та гетерогенні процеси.	15	
5	Тема 5. Окисно-відновні процеси.	16	
6	Тема 6. Колоїдні системи.	15	
7	Тема 7. Комплексоутворення в аналітичній хімії.	16	
8	Тема 1. Кількісний аналіз.	20	
9	Тема 2. Гравіметричний (Ваговий) метод	20	
10	Тема 3. Об'ємний (титриметричний) аналіз	21	
11	Тема 4. Метод нейтралізації (кислотно-основного титрування)	20	
12	Тема 5. Методи окислення-відновлення (редоксиметрії)	21	
13	Тема 6. Метод осадження	21	
14	Тема 7. Комплексонометричний метод	21	
16	Підготовка до екзамену	60	
	Разом	312	

Оформлення результатів здійснюється безпосередньо на занятті та закінчується вдома. Дані спостережень є відповідями на запитання роботи. Окрім того кожний дослід повинен бути описаний рівнянням реакції з розставленими коефіцієнтами та зазначеними продуктами реакцій.

Методичні рекомендації до самостійної роботи студентів

Самостійна робота студентів здійснюється у процесі аудиторних занять (контрольні задачі) та у позааудиторний навчальний час (завдання для самостійної роботи, індивідуальне науково-дослідницьке завдання тощо) відповідно до робочої програми дисципліни.

До самостійної роботи студентів входять:

- опрацювання тексту (конспекту) лекції;
- поглиблене опрацювання програмових питань, винесених за допомогою рекомендованих джерел;
 - підготовка до лабораторних занять;
 - підготовка до модульного контролю (до виконання модульної контрольної роботи (МКР));
 - підготовка проектів, постерів, презентацій тощо;
 - виконання контрольних задач, розв'язання задач; проведення досліджень;
 - підготовка до екзамену.

Зразки розв'язків завдань з конкретної теми відповідно представлені у лабораторних роботах. Основні методики якісного та кількісного аналізу також представлені у лабораторних роботах. Для індивідуальне науково-дослідницьке завдання здійснює їх інтерпретацію відповідно до обраної теми дослідження.

Для виконання індивідуального науково-дослідницького завдання студент обирає тему дослідження.

Виконання індивідуального науково-дослідницького завдання складається з таких основних етапів:

- Постановка мети експерименту. Мета визначає, який результат необхідно отримати експериментатор у ході дослідження;
- Формування та обґрунтування гіпотези, яка лежить в основі експерименту. Гіпотеза – сукупність теоретичних положень, істинність яких підлягає перевірці;
- Планування експерименту у такій послідовності: вибір методики дослідження, відбір лабораторного обладнання та реактивів; складання плану експерименту та при необхідності зображення конструкції приладу, планування роботи після закінчення експерименту (утилізація реактивів, особливості миття посуду, тощо); виявлення джерела небезпеки (опис заходів обережності при виконанні експерименту); вибір форми запису результатів експерименту;
 - Здійснення експерименту, фіксація спостережень та вимірювань;
 - Аналіз, обробка та пояснення результатів експерименту: математична обробка, порівняння результатів експерименту з гіпотезою, пояснення процесів, які відбувались у ході експерименту, формулювання висновків, створення презентації;
 - Рефлексія – усвідомлення та оцінювання експерименту на основі співставлення мети та результатів. При цьому доцільно з'ясувати чи всі операції по виконанню експерименту виконані на належному рівні.

Результати експериментального дослідження оформлюються у вигляді презентації та постеру, яка повинна відображати основні етапи роботи над дослідженням та одержані результати.

Лабораторне заняття №1

Тема: Теоретичні основи хімічного аналізу. Реакції і хід аналізу суміші першої аналітичної групи катіонів.

Мета: систематизувати та поглибити знання методів хімічного аналізу, поглибити уявлення про аналітичний сигнал, сформувати навички аналізу суміші першої аналітичних груп катіонів, сформувати чітке уявлення про послідовність дій з визначення катіонів, набути навички роботи з лабораторним обладнанням, приладами; оволодіти методикою експериментальних досліджень суміші катіонів.

Теоретична частина.

1. Предмет та задачі аналітичної хімії.
2. Якісний та кількісний аналіз.
3. Якісний аналіз: методи та способи його виконання.
4. Способи виконання аналітичних реакцій.
5. Умови виконання і чутливість аналітичних реакцій.
6. Рівновага в гомогенних системах.
7. Якісний аналіз катіонів.
8. Катіони I аналітичної групи K^+ , Na^+ , NH_4^+ , загальна характеристика, реакції катіонів I аналітичної групи.

Практична частина: Реакції і хід аналізу суміші першої аналітичної групи катіонів

Обладнання та реактиви: центрифуга, баня водяна, термометр лабораторний, фільтри паперові, набір пробірок скляних хімічних, піпетки, градуйовані на 10 мл, склянки скляні лабораторні з носиком на 100 і 250 мл, лійки скляні, лакмусовий папір; необхідні реактиви.

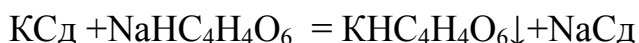
До першої аналітичної групи входять K^+ , Na^+ , NH_4^+ . Калій і натрій входять у першу групу періодичної системи хімічних елементів Менделєєва Д. І. і володіють яскраво вираженими металічними властивостями. Їх іони мають закінчені восьмиелектронні оболонки. Більшість солей калію, натрію, амонію та їх гідроксиди добре розчиняються у воді. Гідроксиди калію і натрію – сильні луги, які у водних розчинах повністю іонізовані. Солі калію та натрію, утворені слабкими кислотами, піддаються гідролізу, а їх розчини мають $pH > 7$. А солі, які утворені сильними кислотами, не піддаються гідролізу, не розчиняються у воді та мають нейтральну реакцію. Розчин амоніаку у воді (гідроксид амонію NH_4OH) – слабка основа. Солі, утворені ним і сильними кислотами, піддаються гідролізу, і, їх розчини мають $pH < 7$. На відміну від солей калію і натрію солі амонію розкладаються при нагріванні, а тому можуть бути видалені прожарюванням. Ця властивість солей амонію використовується для видалення катіонів NH_4 . Більшість солей катіонів першої аналітичної групи добре розчинні у воді. Групового реагенту, осаджуючого всі три катіони даної групи, немає.

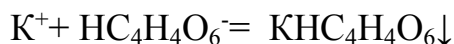
Якісний аналіз катіонів першої аналітичної групи (K^+ , Na^+ , NH_4^+).

Систематичний хід аналізу суміші катіонів першої групи.

Реакції катіонів K^+

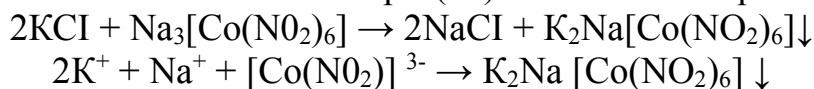
Гідротартрат натрію $NaHC_4H_4O_6$ дає з розчинами солей калію білий кристалічний осад:





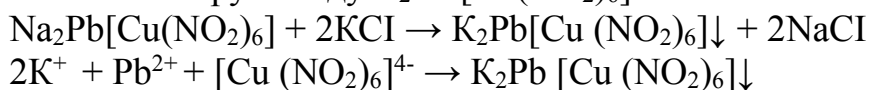
Дослід. У конічну пробірку налейте 4-5 краплі розчину: солі калію (KCl або KNO_3) і додайте стільки ж крапель розчину гідротартрата натрію. Перемішайте вміст пробірки скляною паличкою – випадає білий кристалічний осад. Переконайтеся, що осад кристалічний. Перевірте дію кислот і лугів на осад. Для цього, скаламутивши розчин, розділіть його на три проби. До першої додайте 1-2 краплі сильного лугу, до другої – сильної кислоти. В тому і іншому випадку осад розчиняється. До вмісту третьої пробірки додайте 2 краплі дистильованої води і, перемішуючи скляною паличкою, нагрійте на водяній бані, осад розчиниться. Він також розчиняється при додаванні холодної води. Реакція ця є порівняно малочутливою (граничне розведення 1:10000). На основі проведених дослідів визначити умови виявлення катіона K^+ з допомогою гідротартрата натрію.

Гексанітро-(III) кобальтат натрію $Na_3[Co(NO_2)_6]$ дає з катіонами K^+ жовтий осад комплексної солі гексанітро-(III) кобальтата натрію-калію:



Дослід. До краплі розчину солі калію додайте 1-2 краплі розчину гексанітро(III)кобальтата натрію. Утворюється осад яскраво-жовтого кольору, розчинний в сильних кислотах. Присутність лугів заважає реакції, так як луги, розкладаючи реактив, утворюють темно-бурий осад гідроксиду кобальту $Co(OH)_3$. Реакція більш чутлива, ніж перша (граничне розведення 1:130000). Слід мати на увазі, що гексанітро(III)кобальтат переходить осад. Зробіть висновок про умови визначення катіона K^+ цим реактивом.

Мікрокристалоскопічна реакція. Гексанітро(II)купрат натрію-свинцю $Na_2Pb[Cu(NO_2)_6]$ з катіонами K^+ утворює кубічні кристали чорного або коричневого кольору складу $K_2Pb [Cu(NO_2)_6]$:



Дослід. Краплю розчину солі калію помістіть на предметне скло і насухо випаруйте його на пальнику. Після того, як сіль охолоне обробіть реактивом гексанітро-(II) купрата натрію-свинцю. Утворюються характерні кубічні кристали. (Граничне розведення 1:6600).

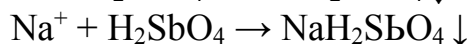
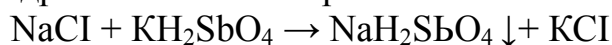
Умови проведення досліду

1. Реакцію проводять при $pH = 6-7$.
2. Цій реакції заважають іони NH_4^+ , так як вони утворюють з реактивом чорні кристали, як і катіони K^+ .

Забарвлення полум'я. Дослід. Платиновий або ніхромовий дріт ретельно очистити від слідів солей прожарюванням. Для цього змочіть її в соляній кислоті і прожарте в полум'ї пальника (до повного зникнення забарвлення полум'я). Доторкніться розпеченим дротом до кристалів солі калію. Крупинки солі, що залишилися на дротинці внесіть в полум'я пальника. Блідо-фіолетове забарвлення полум'я пальника властиво солям калію. Краще дивитися через синє скло або через плаский флакон з розчином індиго.

Реакції катіонів Na⁺

Дигідроантимонат калію KH_2SbO_4 утворюється катіонами білого кристалічного осаду дигідроантимоната натрію:

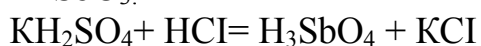


Дослід. Візьміть 5-6 капель розчину солі натрію, додайте такий же об'єм розчину дигідроантимоната калію KHSO_4 і потріть стінки пробірки скляною паличкою. Випадає білий кристалічний осад дигідроантимоната натрію. Переконайтеся, що осад кристалічний.

Умови проведення досліду

1. Концентрація розчину натрію повинна бути достатньою, тому розбавлені розчини упарюють.

2. Середовище розчину повинне бути нейтральним або слаболужним. Кислоти розкладають дигідроантимонат калію з утворенням білого аморфного осаду метастибатної кислоти HSbO_3 .



Тому поява аморфного осаду ще не говорить про присутність катіонів Na^+ в розчині.

3. Реакцію треба вести на холоді.

4. Мінімум, який відкривається 0,3 мг.

Мікрокристалоскопічна реакція

Дослід. Помістіть на предметне скло каплю розчину солі натрію. Обережно випаруйте її насухо. Охолоджений осад обробіть каплею розчину уранілацетата $\text{UO}_2(\text{CH}_3\text{COO})_2$.

Розгляньте під мікроскопом кристали натрійуранілацетата

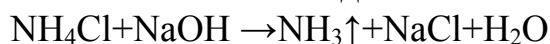
$\text{NaCH}_3\text{COO} \cdot \text{UO}_2(\text{CH}_3\text{COO})_2$, що утворилися, правильної тетраедричної або октаедричної форми.

Забарвлення полум'я.

Дослід. Очистіть платиновий або ніхромовий дріт, змочіть його досліджуваним розчином і внесіть в безбарвне полум'я пальника. Полум'я пальника забарвлюється в жовтий колір. Реакція дуже чутлива, тому про присутність натрію можна говорити лише в тому випадку, якщо інтенсивно-жовте забарвлення не зникне через 10-15 сек.

Реакції катіона NH_4^+

Луги розкладають солі амонію з виділенням газоподібного амоніаку:

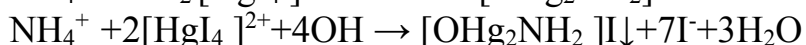
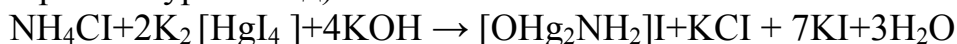


Дослід. На скло помістіть 2-3 краплі розчину солі амонію і 3-4 краплі розчину лугу і злегка нагрійте. Зверніть увагу на запах газу, що виділяється. Виявити амоніак можна вологим червоним лакмусовим папірцем у газовій камері. При відсутності газової камери цю реакцію можна проводити у звичайній пробірці.

Умови проведення дослідів

1. Реакцію слід проводити при $\text{pH} > 9$.
 2. Розчин необхідно нагрівати.
 3. Вологий індикаторний папірець треба тримати так, щоб він не прилягав до стінок пробірки і рідини.
 4. В якості індикатора застосовують фенолфталеїновий або універсальний папірець, який змінює забарвлення в присутності катіона NH_4^+ .
-
-
-

Реактив Несслера (суміш комплексної солі $\text{K}_2[\text{HgI}_4]$ утворює з катіоном NH_4^+ червоно-бурий осад):



Дослід. До краплі розведеного розчину солі амонію на предметному склі додайте 1-2 краплі реактиву Несслера, при цьому випадє осад. Реакція дуже чутлива.

Умови проведення дослідів

1. При виконанні дослідів необхідно брати надлишок реактиву Несслера, так як осад розчинний в солях амонію.
2. Відкриттю катіона NH_4^+ заважають катіони Fe^{3+} , Cr^{3+} , Co^{2+} , Ni^{2+} та ін.
3. У присутності цих катіонів реакцію проводять, додаючи 50% розчин тартрату калію $\text{KNaC}_4\text{H}_4\text{O}_6$, який з більшістю зазначених катіонів дає комплексні сполуки.

Контрольна задача № 1
Аналіз суміші катіонів першої групи

Хід аналізу

1. Катіон NH_4^+ можна відкрити в присутності катіонів K^+ і Na^+ реактивом Несслера або реакцією з гідроксидом натрію.

Відкриття катіонів K^+ і Na^+ заважає катіон NH_4 . Тому, якщо в досліджуваному розчині виявлений катіон NH_4 , перед відкриттям катіонів K^+ і Na^+ його слід видалити з розчину. Для цього візьміть 15-20 крапель досліджуваного розчину, помістіть в тигель або в фарфорову чашку і випаруйте насухо. Залишок у тиглі прожарити до повного припинення виділення білого диму. Охолодіть вміст тигля і обробіть 8-10 краплями дистильованої води ретельно перемішайте, після цього перевірте на повноту видалення солей амонію. Тільки після негативної реакції на реактив Несслера можна приступати до відкриття катіонів.

2. Виявлення катіона K^+ . На 2-3 краплі досліджуваного розчину подійте 3-4 краплями розчину гексанітро-III кобальтата натрію $\text{Na}_3[\text{Co}(\text{NO}_2)_6]$ дайте постояти. Жовтий осад гексанітро-кобальтата натрію-калію $\text{K}_2\text{Na}[\text{Co}(\text{NO}_2)_6]$ вкаже на присутність катіонів K^+ .

Перевірте реакцію на катіон K^+ гексанітро-(II) купрата натрію-свинцю $\text{Na}_2\text{Pb}[\text{Cu}(\text{NO}_2)_2]$ і розгляньте під мікроскопом осад.

3. Катіон Na^+ виявляється дигідроантимонатом калію K_2HSbO_4 в присутності катіонів K^+ . Візьміть 3-4 краплі, сконцентрованого шляхом випарювання досліджуваного розчину, в пробірку додайте таку ж кількість дигідроантимоната калію K_2HSbO_4 і потріть об стінки пробірки скляною паличкою. Переконайтеся, що осад кристалічний. Не забудьте дотримати всі умови відкриття катіона Na^+ .

Дві краплі досліджуваного розчину випаруйте насухо на предметному склі, дайте їм охолонути і обробіть краплею розчину ураніацетата $\text{UO}_2(\text{CH}_3\text{COO})_2$. Розгляньте під мікроскопом кристали.

Отже, катіони NH_4^+ та Na^+ можна відкрити в окремих пробах аналізованого розчину в присутності катіонів K^+ .

Необхідно мати на увазі, що катіони K^+ при великих концентраціях також можуть утворювати кристали ураніацетата мають вигляд голок. Рекомендується в таких випадках проводити реакцію відкриття катіонів Na^+ ураніацетатом в розбавлених розчинах.

Після проведення роботи зробіть виведення присутності катіонів першої групи в досліджуваному розчині.

Контрольні питання:

1. Хіміко-аналітичні властивості катіонів першої аналітичної групи, їх положення в періодичній системі.
2. Реакції ідентифікації катіонів першої аналітичної групи в розчинах.
3. Реакції ідентифікації катіона натрію.
4. Реакції ідентифікації катіона калію.
5. Реакції ідентифікації катіона амонію.
6. Ідентифікація катіонів першої аналітичної групи за забарвленням полум'я пальника.
7. Систематичний хід аналізу катіонів першої аналітичної групи при сумісній присутності.
8. Властивості та використання катіонів першої аналітичної групи.

Завдання для самостійної роботи

1. 11,2 л хлороводню (н. у.) розчинили в 73 мл. води. Знайти концентрацію хлоридної кислоти (в процентах); об'єм отриманого розчину.
2. Скільки моль сульфатної кислоти міститься в 100 г її розчину, густина якого при 20°C дорівнює 1,39 г/см³. Скільки грамів натрій гідроксиду витратиться на повну нейтралізацію 300 г цього розчину?
3. Для отримання в лабораторії водню дією сульфатної кислоти на цинк звичайно використовується розбавлена кислота: на 1 об'єм кислоти густиною 1,824 г/см³ при 20°C береться 5 об'ємів води. Яка концентрація (в процентах) отриманої при цьому кислоти і яка її концентрація (в моль/л).
4. З розчинів сульфатної кислоти, густина якої при 20°C дорівнює 1,348 і 1,779 г/см³ потрібно приготувати 440 г розчину кислоти, густина якої при тій же температурі 1,553 г/см³. Скільки грамів потрібно кожної з вихідних кислот?
5. Скільки грамів води і 60% розчину сульфатної кислоти необхідно взяти для виготовлення 400 г 30% розчину?
6. У 1 л води розчинено 1 моль калій хлориду і 1 моль натрій йодиду. З яких двох інших солей можна приготувати розчин такого ж складу? Яка маса хлорид та йодид-іонів міститься в розчині?
7. Розчинність бертолетової солі KClO₃ при 10°C дорівнює 60 г. Обчислити масу цієї солі, що утворює насичений розчин у воді об'ємом 500 мл. при 10°C.

Література для підготовки

1. Аналітична хімія: Якісний та кількісний аналіз : навчальний конспект лекцій / В.В. Болотов, О.М. Свечнікова, М.Ю. Голік та ін.; за ред. Проф. В.В. Болотова. – Вінниця : Нова Книга, 2011. – 424с.
(Режим доступу: https://books.google.com.ua/books?id=OD7zCQAAQBAJ&printsec=frontcover&hl=ru&source=gbs_ge_summary_r&cad=0#v=onepage&q&f=false)
2. Аналітична хімія. Якісний та кількісний аналіз : Навч. Посіб. / В. Малишев, А. Габ, Д. Шахнін . – В-во Університет "Україна", 2018. – 212 с.
3. Аналітична хімія. Задачі та вправи / М. Більченко, Р. Пшеничний. – В-во Університетська книга, 2015. – 205 с.
4. Сегеда А.С., Лабораторний практикум з аналітичної хімії. Якісний і кількісний аналіз: Навч. посіб. / А.С. Сегеда – К.: ЦУЛ, Фітосоціоцентр, 2004. – 280 с.
5. Слюсарська Т.В. Аналітична хімія. Якісний аналіз. Навч. пос. – Х.: ХДПУ, 2004. –

- 184с.
6. Аналітична хімія та аналіз харчової продукції / Р. Слободнюк, А. Горальчук. – В-во Кондор, 2018. – 336с.
 7. Аналітична хімія. Якісний аналіз : навч. посіб. / Г. Зайцева, Т. Рева, О. Чихало. – В-во Медицина, 2017. – 280 с.
 8. Сегеда А.С., Галаган Р.Л. Збірник задач і вправ з аналітичної хімії. Якісний аналіз. – К. : ЦУЛ, Фітосоціоцентр, 2002. – 429 с.

Лабораторне заняття № 2

Тема: Закон дії мас як теоретична основа якісного аналізу. Реакції і хід аналізу суміші другої аналітичної групи катіонів.

Мета: систематизувати та поглибити знання методів хімічного аналізу, поглибити уявлення про аналітичний сигнал, сформувати навички аналізу суміші другої аналітичних груп катіонів, сформувати чітке уявлення про послідовність дій з визначення катіонів, набути навички роботи з лабораторним обладнанням, приладами; оволодіти методикою експериментальних досліджень суміші катіонів.

Теоретична частина.

1. Застосування закону дії мас до оборотних реакцій. Рівняння константи хімічної рівноваги. Основні положення теорії електролітичної дисоціації.
2. Зв'язок між ступенем та константою іонізації слабких електролітів. Закон розбавлення Оствальда. Зміщення іонних рівноваг. Дія однойменного іону.
3. Основні положення теорії сильних електролітів.
4. Активність та коефіцієнт активності. Іонна сила розчину.
5. Катіони II аналітичної групи. Реакції катіонів Ag^+ , Hg_2^{2+} , Pb^{2+} , умови їх виконання.
6. Систематичний хід аналізу катіонів II аналітичної групи.

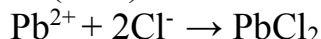
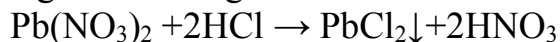
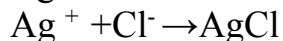
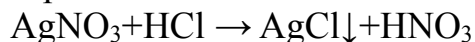
Практична частина: Реакції і хід аналізу суміші другої аналітичної групи катіонів

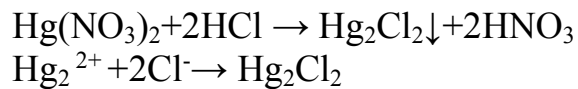
Обладнання та реактиви: центрифуга, баня водяна, термометр лабораторний, фільтри паперові, набір пробірок скляних хімічних, піпетки, градуйовані на 10 мл, склянки скляні лабораторні з носиком на 100 і 250 мл, лійки скляні, лакмусовий папір; необхідні реактиви.

Якісний аналіз катіонів другої аналітичної групи. Систематичний хід аналізу суміші катіонів другої групи

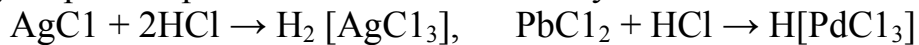
До другої групи відносяться катіони Ag^+ , Pb^{2+} і $[Hg_2]^{2+}$. Ці елементи знаходяться в різних групах періодичної системи Менделєєва Д. І. Вони мають або закінчені 18-електронні зовнішні шари, або оболонки, що містять 18+2 електронів у двох зовнішніх шарах, що зумовлює однакове ставлення їх до галогенід-іонів. Груповий реагент – хлоридна кислота.

Катіони Ag^+ , Pb^{2+} і $[Hg_2]^{2+}$ при взаємодії з нею утворюють важкорозчинні у воді і в розбавлених кислотах осаді:





Слід уникати надлишку і використання концентрованої хлоридної кислоти, так як можуть утворитися розчинні комплексні сполуки:



При температурі води 100°C, розчинність хлориду свинцю збільшується в три рази, в той час як розчинність хлориду срібла і хлориду ртуті практично залишається незмінною. Ця властивість використовується для відділення катіона Pb^{2+} від катіонів $[\text{Hg}_2]^{2+}$ Ag^+ .

Хлорид ртуті при взаємодії з розчином амоніаку утворює хлорид димеркурамонію, який нестійкий і розкладається на малорозчинний меркурамоній і металеву ртуть, яка надає осаду чорний колір:



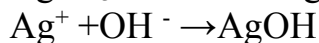
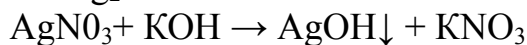
Це дозволяє відокремити катіон $[\text{Hg}_2]^{2+}$ від катіона Ag^+ .

Хлорид срібла добре розчинний під дією амоніаку з утворенням комплексної солі:

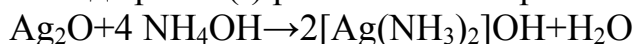


Реакції катіонів Ag^+

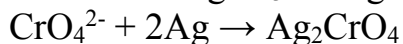
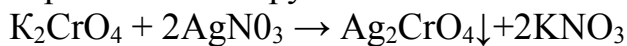
Гідроксиди калію і натрію KOH і NaOH утворюють з катіоном – Ag^+ бурий осад оксиду срібла Ag_2O :



Оксид срібла (I) розчиняється в розчині амоніаку NH_3



Хромат калію K_2CrO_4 дає з катіоном Ag осад хромату срібла Ag_2CrO_4 цегляно-червоного кольору:

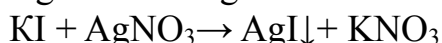
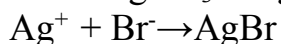
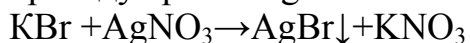


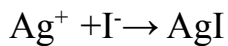
Візьміть в пробірку 2-3 краплі розчину нітрату срібла і додайте 3-4 краплі дистильованої води та 1-2 краплі хромату калію. Зверніть увагу на колір осаду і перевірте його розчинність.

Умови проведення досліду

1. Реакцію слід проводити при $\text{pH} = 6,5-7,5$.
2. В аміачному сильно кислому середовищі осад не утворюється.
3. Іони Pb^{2+} Ba^{2+} та ін., утворюють з CrO_4^{2-} осади, заважають проведенню реакції.

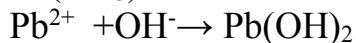
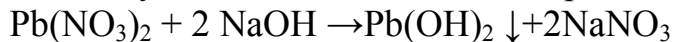
3. Бромід і йодид калію KBr , і KI утворюють з катіоном Ag^+ блідо-жовтий осад броміду срібла AgBr і жовтий осад йодиду срібла AgI :





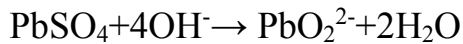
Реакції катіонів Pb^{2+}

1. Гідроксиди KOH і NaOH утворюють з катіоном Pb^{2+} білий осад $\text{Pb}(\text{OH})_2$, розчинний як у кислотах, так і в концентрованих розчинах гідроксидів:

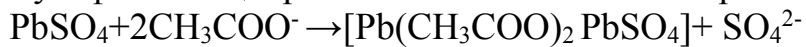


При дії надлишку гідроксиду утворюється плюмбіт натрію: $\text{Pb}(\text{OH})_2$,
 $\text{Pb}(\text{OH})_2 + 2 \text{NaOH} \rightarrow \text{Na}_2 \text{PbO}_2 + 2 \text{H}_2 \text{O}$

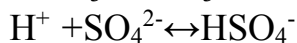
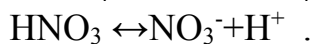
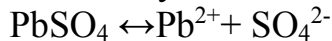
2. Сульфатна кислота і сульфати осаджують катіони Pb^{2+} , випадає білий осад PbSO_4 . При нагріванні сульфатів свинцю з розчинами гідроксидів утворюються плюмбіти:



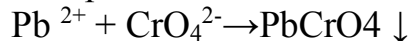
Сульфат свинцю розчиняється також в 30% розчині ацетату амонію:



Кислоти азотна і хлоридна підвищують розчинність сульфату свинцю, так як іони H^+ зв'язуються з іонами SO_4^{2-} з утворенням аніону HSO_4^-

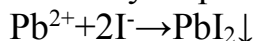


3. Хромат калію $\text{K}_2 \text{CrO}_4$, і дихромат $\text{K}_2 \text{Cr}_2 \text{O}_7$ утворюють з катіонами Pb^{2+} малорозчинний хромат свинцю жовтого кольору:



Хромат свинцю розчинний в гідроксидах, але не розчиняється в оцтовій кислоті.

4. Іон I^- утворює з катіоном Pb^{2+} жовтий осад:



Дослід. Отримайте осад йодиду свинцю Pb^{2+} , візьміть частину його і додайте кілька крапель води і 2 н. розчину оцтової кислоти і нагрійте. Осад розчиняється, а при охолодженні знову утворюється у вигляді блискучих золотавих кристалів.

Умови проведення дослідів

1. Реакцію проводять при $\text{pH} = 3 - 5$.
2. В надлишку KI осад PbI_2 розчиняється, утворюючи комплексну сполуку $\text{K}_2[\text{PbI}_4]$.
3. Ця реакція катіонів Pb^{2+} дозволяє відкрити їх в присутності катіонів всіх аналітичних груп.
4. Дифенілтиокарбазон (дитизон)



$\text{S}=\text{C}$



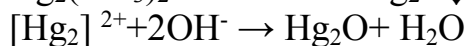
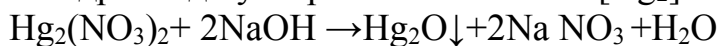
утворює з солями свинцю внутрішньокмлексне сполука, забарвлена в цегляно-червоний колір. Реакція чутлива. Граничне розведення 1 : 1 250 000.

Реакції катіона $[\text{Hg}^{2+}]$

Розчини солей ртуті (I) містять угруповання $-\text{Hg} - \text{Hg} -$ при дисоціації утворюють складні катіони $[\text{Hg}_2]^{2+}$ в яких ртуть має ступінь окислення Hg^+ , так

як два позитивних заряди припадають в цьому іоні на два атоми ртуті. Всі солі ртуті отруйні.

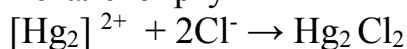
1. Гідроксиди утворюють з катіоном $[\text{Hg}_2]^{2+}$ чорний осад оксиду ртуті (I):



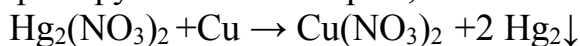
Розчин амоніаку з катіоном $[\text{Hg}_2]^{2+}$ утворює хлорид димеркурамонію $[\text{Hg}_2\text{NH}_2] \text{Cl}$.

2. Хромат калію K_2CrO_4 дає з катіонами $[\text{Hg}_2]^{2+}$ червоний осад HgCrO_4 не розчинний в гідроксидах і в розбавленій азотній кислоті.

3. Відновлення $[\text{Hg}_2]^{2+}$ до металеві ртуті. При дії на каплю розчину солі ртуті (I) 2-3 каплями свіжоприготованого розчину хлориду олова SnCl_2 утворюється білий осад, який при стоянні темніє внаслідок відновлення іонів $[\text{Hg}_2]^{2+}$ до металеві ртуті



Дослід. На мідну пластинку помістіть каплю розчину солі ртуті (I) і дайте постояти. Через деякий час на платівці утворюється сіра пляма – металева ртуть. Обмийте пластинку водою і протріть пляму ганчірочкою або фільтрувальним папером, воно стає блискучим.



Умови проведення досліду

1. Мідна платівка повинна бути попередньо очищена наждачним папером.
2. Через 2-3 хв після нанесення розчину закису оксиду ртуті (I) на платівку отриману сіру пляму треба протерти фільтрувальним папером.
3. Сильні окислювачі заважають проведенню реакції.
4. Іони $[\text{Hg}_2]^{2+}$ які відновлюються цією реакцією, повинні бути видалені. (Робота проводиться у витяжній шафі!)
5. Дифенілкарбазон



з катіонами ртуті дає забарвлення фіолетового або синього кольору.

Дослід. Помістіть на предметне скло краплю досліджуваного розчину і додайте туди краплю 2% розчину азотної кислоти і краплю дифенілкарбазону. Якщо в розчині є катіони $[\text{Hg}_2]^{2+}$ то крапля забарвлюється в синій або фіолетовий колір. Таке ж забарвлення дають катіони ртуті II та іони CrO_4^{2-} .

Умови проведення досліду

1. Катіони $[\text{Hg}_2]^{2+}$ і аніони CrO_4^{2-} повинні бути видалені.
2. У нейтральних і оцтовокислих розчинах катіони Cu^{2+} , Fe^{2+} , Fe^{3+} , Cr^{3+} , Co^{2+} також дають забарвлені сполуки.

Контрольна задача № 2

Аналіз суміші катіонів другої групи

Хід аналізу

Практично немає ні одного реактиву, яким можна було б відкривати той чи інший катіон другої групи у присутності інших катіонів. Тому необхідно застосувати систематичний хід аналізу: послідовно виділити кожен катіон з цієї суміші і потім відкривати їх.

У конічну колбу помістіть 20-30 капель досліджуваного розчину і, помішуючи, додайте 2 н. розчин хлоридної кислоти. Через 1-2 хв осад відцентрифугуйте і промийте холодною водою, що містить кілька капель 2 н. розчину хлоридної кислоти. Центрифугат і промивні води не використовуються.

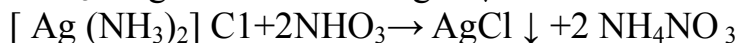
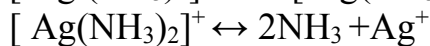
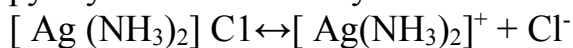
Осад обробіть 2-3 рази гарячою водою і центрифугуйте. При цьому хлорид свинцю $PbCl_2$ переходить в розчин, а хлорид срібла $AgCl$ та хлорид ртуті Hg_2Cl_2 залишаються в осаді.

У центрифугаті відкривають катіон Pb^{2+} , а в осаді – катіони Ag^+ , $[Hg_2]^{2+}$.

1. Відкриття катіона Pb^{2+} . До 3-5 капель центрифугата та додайте таку ж кількість розчину йодиду калію – утворюється жовтий осад йодиду свинцю PbI_2 , який при нагріванні розчиняється, а при охолодженні знову випадає у вигляді золотисто-жовтих кристалів.

2. Відкриття катіона $[Hg_2]^{2+}$. До осаду, який залишився в пробірці (або на фільтрі) долейте 5-7 капель розчину амоніаку і перемішайте. Якщо є катіон $[Hg_2]^{2+}$ осад чорніє. Хлорид срібла під дією розчину амоніаку переходить у розчин у вигляді комплексної солі, а сіль $[HgNH_2]Cl$ і ртуть залишаються. Відокремте осад.

3. Відкриття катіона Ag . Центрифугат розділіть на дві частини і до однієї з них долейте розчин іодиду калію KI , а до іншої – азотної кислоти. При наявності катіона Ag^+ в першій пробірці випаде жовтий осад йодиду срібла AgI у другий – білий осад хлориду срібла $AgCl$. У тому і іншому випадку відбувається руйнування комплексу:



Контрольні питання:

1. Хіміко-аналітичні властивості катіонів II -ї аналітичної групи, їхнє положення в періодичній системі.
2. Дія групового реагенту (2М розчини хлоридної кислоти).
3. Реакції ідентифікації катіонів II -ї аналітичної групи в розчинах.
4. Дія сульфід-іонів.
5. Дія лугів.
6. Дія калію йодиду.
7. Дія амоніаку.
8. Дія хромат-іонів.
9. Дія карбонат-іонів.
10. Дія сульфатів-іонів.
11. Систематичний хід аналізу катіонів II-ї аналітичної групи при спільній присутності.
12. Властивості й використання катіонів II-ї аналітичної групи в хімічних речовинах

Завдання для самостійної роботи

1. Обчисліть іонну силу розчину, що містить 0,1М хлоридну кислоту і 0,2М кальцію хлорид.
2. Чому дорівнює рН 0,015н розчину калію гідроксиду?

3. Обчисліть концентрацію гідроксид-іонів у 0,01М розчині хлоридної кислоти.
4. Як зміниться рН 0,1М розчину нітратної кислоти при розбавленні його в 100 раз?
5. Розрахуйте активність іонів водню в 0,01М розчині нітратної кислоти в присутності 0,1М калію сульфату.
6. Розрахуйте рН 0,01М розчину нітратної кислоти. Запишіть константу дисоціації електроліта.
7. Обчисліть коефіцієнт активності воднев-іону в розчині, що містить 0,05М сульфатну кислоту і 0,1М натрію сульфід.

Література для підготовки

1. Аналітична хімія: Якісний та кількісний аналіз : навчальний конспект лекцій / В.В. Болотов, О.М. Свечнікова, М.Ю. Голік та ін.; за ред. Проф. В.В. Болотова. – Вінниця : Нова Книга, 2011. – 424с.
(Режим доступу: https://books.google.com.ua/books?id=OD7zCQAAQBAJ&printsec=frontcover&hl=ru&source=gbg_summary_r&cad=0#v=onepage&q&f=false)
2. Аналітична хімія. Якісний та кількісний аналіз : Навч. Посіб. / В. Малишев, А. Габ, Д. Шахнін . – В-во Університет "Україна", 2018. – 212 с.
3. Аналітична хімія. Задачі та вправи / М. Більченко, Р. Пшеничний. – В-во Університетська книга, 2015. – 205 с.
4. Сегеда А.С., Лабораторний практикум з аналітичної хімії. Якісний і кількісний аналіз: Навч. посіб. / А.С. Сегеда – К.: ЦУЛ, Фітосоціоцентр, 2004. – 280 с.
5. Слюсарська Т.В. Аналітична хімія. Якісний аналіз. Навч. пос. – Х.: ХДПУ, 2004. – 184с.
6. Аналітична хімія та аналіз харчової продукції / Р. Слободнюк, А. Горальчук. – В-во Кондор, 2018. – 336с.
7. Аналітична хімія. Якісний аналіз : навч. посіб. / Г. Зайцева, Т. Рева, О. Чихало. – В-во Медицина, 2017. – 280 с.
8. Сегеда А.С., Галаган Р.Л. Збірник задач і вправ з аналітичної хімії. Якісний аналіз. – К. : ЦУЛ, Фітосоціоцентр, 2002. – 429 с.

Лабораторне заняття № 3

Тема: Типи хімічної взаємодії в хімічному аналізі. Реакції і хід аналізу суміші третьої аналітичної групи катіонів.

Мета: систематизувати та поглибити знання методів хімічного аналізу, поглибити уявлення про аналітичний сигнал, сформувати навички аналізу суміші третьої аналітичних груп катіонів, сформувати чітке уявлення про послідовність дій з визначення катіонів, набути навички роботи з лабораторним обладнанням, приладами; оволодіти методикою експериментальних досліджень суміші катіонів.

Теоретична частина.

1. Реакції кислотно-основної взаємодії
2. Окисно-відновні взаємодії.
3. Реакції осадження-розчинення.
4. Реакції комплексоутворення.
5. Катіони III аналітичної групи. Реакції катіонів Ba^{2+} , Sr^{2+} , Ca^{2+} , умови їх виконання.

6. Систематичний хід аналізу катіонів III аналітичної групи.

Практична частина: Реакції і хід аналізу суміші третьої аналітичної групи катіонів

Обладнання та реактиви: центрифуга, баня водяна, термометр лабораторний, фільтри паперові, набір пробірок скляних хімічних, піпетки, градуйовані на 10 мл, склянки скляні лабораторні з носиком на 100 і 250 мл, лійки скляні, лакмусовий папір; необхідні реактиви.

Якісний аналіз катіонів третьої аналітичної групи. Систематичний хід аналізу суміші катіонів третьої групи

До третьої групи відносяться катіони металів барію, стронцію, кальцію. Ці елементи входять у другу групу періодичної системи Менделєєва Д. І. Вони мають закінчені 8-електронні зовнішні шари. Хімічна активність їх зростає від кальцію до барію. В такому ж напрямку змінюються й інші властивості, наприклад розчинність солей, основні властивості гідроксидів та ін. Іони цих елементів у водних розчинах безбарвні.

Іон SO_4^{2-} з катіонами Ba^{2+} , Ca^{2+} , Sr^{2+} і Pb^{2+} утворює осад, а з катіонами інших аналітичних груп (у межах певних концентрацій) осаду не дає. Розбавлена сульфатна кислота – груповий реагент.

Соли, утворені сильними кислотами, практично не піддаються гідролізу.

Оскільки добуток розчинності CaCO_3 дорівнює $9,1 \cdot 10^{-6}$, то осадження іонів Ca^{2+} розбавленою сірчаною кислотою відбувається не повністю. Щоб не «втратити» катіон Ca^{2+} при аналізі, необхідно проводити реакції для перевірки на катіон Ca^{2+} після осадження катіонів третьої групи груповим реагентом або вести осадження катіонів цієї групи сумішню сульфатної кислоти з етанолом.

Дослід. Візьміть три центрифужні пробірки, додайте по 3 - 5 крапель розчинів солей: в першу хлориду барію, в другу – хлориду стронцію, в третю – хлориду кальцію. Додайте в кожен з них по 3 краплі розчину сульфатної кислоти, нагрійте на водяній бані і спостерігайте за осадами.

З підвищенням температури розчинність солей BaSO_4 , SrSO_4 , CaSO_4 змінюється мало, більш повне осадження відбувається при стоянні протягом 20 хв. Зверніть увагу на швидкість випадання осадів при кімнатній температурі. Перевірте розчинність в соляній і азотній кислоті.

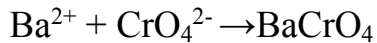
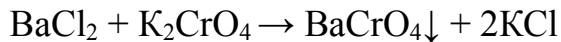
Після охолодження в пробірку, що містить сульфат кальцію CaSO_4 , додайте 5 крапель ацетону або етилового спирту і перевірте, чи збільшується кількість осаду. Дайте пояснення.

Карбонат натрію і інші розчинні солі вугільної кислоти дають з катіонами Ba^{2+} , Sr^{2+} і Ca^{2+} білі осад, розчинні в кислотах (HCl , HNO_3 , CH_3COOH). Перевірте дію розчину карбонату натрію Na_2CO_3 або карбонату амонію $(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$ на катіони Ba^{2+} , Sr^{2+} і Ca^{2+} і дослідіть розчинність осадів, які утворилися, соляною та оцтовою кислотою.

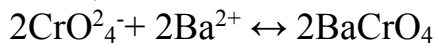
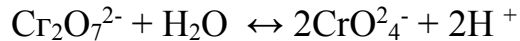
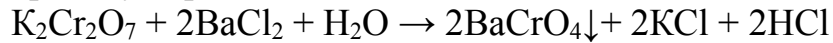
Реакції на катіони Ba^{2+}

Особливо характерні реакції на катіон Ba^{2+} вказати важко, але найбільш характерними з них, є наступні:

1. **Хромат калію** K_2CrO_4 дає з катіоном Ba^{2+} жовтий осад хромату барію $BaCrO_4$, нерозчинний в оцтовій кислоті, але розчинний в сильних кислотах:



2. **Дихромат калію** $K_2Cr_2O_7$, дає з катіоном барію також жовтий осад хромату барію:



Дослід. Візьміть в пробірку 3 каплі розчину хлориду барію $BaCl_2$ або нітрату барію $Ba(NO_3)_2$, додайте 3 каплі розчину дихромата калію $K_2Cr_2O_7$, і нагрійте на водяній бані. При цьому випадає жовтий кристалічний осад хромату барію $BaCrO_4$.

Умови проведення досліду

1. Реакція проводиться в нейтральному або слабо кислому середовищі.
2. В присутності іонів Sr^{2+} і Ca^{2+} реакцію проводять в оцтовокислих середовищі при $pH = 3 - 5$.
3. Випаданню осаду сприяє нагрівання.
4. Катіони Pb^{+} та ін., що дають з хромат-іоном осад, заважають проведенню реакції.

Катіони Sr^{2+} і Ca^{2+} також дають жовті осад з дихромат-іонами, але вони розчиняються в оцтовій кислоті. Тому цю реакцію можна використовувати для відділення іонів Ba^{2+} від іонів Sr^{2+} і Ca^{2+}

Дослід. Візьміть три пробірки і помістіть в кожную по 3 каплі розчині хлориду барію, хлориду стронцію і хлориду кальцію і додайте в кожную по каплі розчину хромату калію і по каплі розчину оцтової кислоти. Рідини в пробірках перемішайте склянню паличкою і спостерігайте за результатами реакції. Проробіть такий же дослід, але замість оцтової кислоти додайте 2 - 3 каплі хлоридної кислоти.

3. Забарвлення полум'я.

Леткі солі барію фарбують безбарвне полум'я в жовто-зелений колір.

Реакції катіонів Sr^{2+}

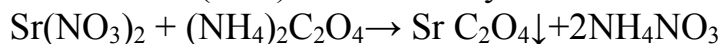
Катіон Sr^{2+} не має специфічних реакцій.

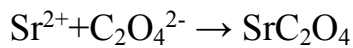
Гіпсова вода (насичений водний розчин гіпсу $(CaSO_4 \cdot 2H_2O)$) утворює з катіоном Sr^{2+} осад сульфату стронцію $SrSO_4$.

Дослід. У пробірку налейте 4 краплі розчину нітрату стронцію $Sr(NO_3)_2$ додайте 5 - 6 крапель гіпсової води, нагрійте на водяній бані і спостерігайте утворення осаду.

Умови проведення досліду

1. Реакція з гіпсовою водою може застосовуватися при відсутності катіонів Ba^{2+} , а також і катіонів, які дають важкорозчинні осад з аніоном SO_4^{2-}
2. Нагрівання прискорює утворення осаду.
3. Так як осад $SrSO_4$ з'являється не відразу, то слід дати постояти суміші 10 - 15 хв.
2. Оксалат амонію $(NH_4)_2C_2O_4$ осаджує катіони Sr^{2+} у вигляді білого осаду:





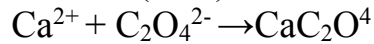
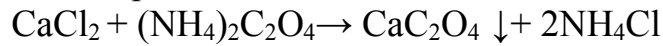
3. Забарвлення полум'я.

Солі стронцію фарбують безбарвне полум'я в карміново-червоний колір.

Реакції катіонів Ca^{2+}

Для відкриття катіонів Ca^{2+} використовують загальноаналітичні реакції, з яких можна застосувати такі:

Оксалат амонію $(\text{NH}_4)_2\text{C}_2\text{O}_4$ (та інші розчинні солі щавлевої кислоти) утворює з катіоном Ca^{2+} білий кристалічний осад:



Дослід. У пробірку налейте 3 краплі розчину CaCl_2 і додайте краплю розчину оцтової кислоти, потім долийте 3 краплі оксалату амонію $(\text{NH}_4)_2\text{C}_2\text{O}_4$ і 1-2 краплі розчину амоніаку. Випадає білий кристалічний осад.

Умови проведення досліду

1. Осадження краще вести спочатку при $\text{pH} = 5-6$, а під кінець при $\text{pH} = 7-8$.
2. Катіони Ba^{2+} і Sr^{2+} заважають проведенню реакції.

Катіони Ba^{2+} і Sr^{2+} дають також білі кристалічні осади з оксалатом амонію $(\text{NH}_4)_2\text{C}_2\text{O}_4$, але ступені розчинності цих сполук різні:

$$\text{CaC}_2\text{O}_4 = 2,57 \cdot 10^{-9}$$

$$\text{SrC}_2\text{O}_4 = 5,6 \cdot 10^{-8}$$

$$\text{BaC}_2\text{O}_4 = 1,6 \cdot 10^{-7}$$

Отже, осад оксалату кальцію CaC_2O_4 можна вважати практично нерозчинним у воді. Розчинність оксалатів в оцтовій кислоті різна. Оксалат кальцію не розчиняється, оксалат барію розчиняється в оцтовій кислоті в деякій мірі краще, ніж оксалат стронцію.

Оксалати барію, стронцію, кальцію розчиняються в сильних мінеральних кислотах (соляній і азотній).

Дослід. Візьміть три пробірки, в кожную налейте по 3 краплі розчинів хлориду барію, хлориду стронцію, хлориду кальцію і долийте в кожную по 3-4 краплі розчину оксалату амонію $(\text{NH}_4)_2\text{C}_2\text{O}_4$. Спостерігайте утворення осадів. Після цього додайте в кожную пробірку по 6 крапель розчину оцтової кислоти і подивіться, де буде відбуватися часткове розчинення осаду. Потім повторіть дослід, але замість оцтової кислоти додайте 6 крапель розчину хлоридної кислоти.

2. Мікрокристалоскопічна реакція.

Утворення осаду сульфату кальцію $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ при взаємодії катіонів Ca^{2+} з сульфатною кислотою можна легко помітити, якщо проводити реакцію на предметному склі, спостерігаючи утворені кристали під мікроскопом.

Дослід. Одну краплю розчину солі кальцію помістіть на предметне скло додайте краплю 2 н. розчину сульфатної кислоти та обережно нагрійте на невеликому полум'ї газового пальника до появи білої облямівки.

По краях краплі утворюються голчасті кристали у вигляді пучків або зірочок.

При наявності в розчині катіонів Ba^{2+} і Sr^{2+} : у пробірку вносять 3-4 краплі випробуваного розчину, додають 4 краплі 2 н. розчину сульфатної кислоти, нагрівають 5-6 хв на водяній бані, потім центрифугують. Краплю

центрифугату розміщують на предметному склі і упарюють до появи білої облямівки, а потім розглядають отримані кристали під мікроскопом.

3. Забарвлення полум'я.

Леткі солі кальцію фарбують безбарвне полум'я пальника в цегляно-червоний колір.

Контрольна задача № 3 **Аналіз суміші катіонів третьої групи**

Хід аналізу

Зважаючи на те, що дихромат калію $K_2Cr_2O_7$ дає в оцтовокислих середовищі осад тільки з катіоном Ba^{2+} , то зазвичай катіони Ba^{2+} відокремлюють від катіонів Sr^{2+} і Ca^{2+} , додаючи до випробуваного розчину оцтову кислоту та розчин дихромата калію $K_2Cr_2O_7$. При цьому катіони Ba^{2+} переходять в осад $BaCr_4$, а катіони Sr^{2+} і Ca^{2+} в надлишок хромат-іонів CrO_4^{2-} залишаються в розчині. Осад відфільтровують або відокремлюють центрифугуванням і перевіряють повноту відділення.

До частини центрифугату додають гіпсову воду і нагрівають на водяній бані 7-10 хв; якщо випадає осад, то в розчині знаходяться катіони Sr^{2+} . Центрифугат (фільтрат) буде містити катіонів Ba^{2+} дуже мало – 0,0022 г-іон/л, а тому гіпсова вода буде давати осад тільки при наявності катіонів Sr^{2+} . Катіони Ca^{2+} при дії гіпсової води осідати не будуть.

Якщо в розчині є катіони Sr^{2+} , то до центрифугату (фільтрату) який не містить гіпсової води, додають розчин карбонату натрію і відокремлюють осад карбонатів $SrCO_3$ і $CaCO_3$ промивають його два рази дистильованою водою, розчиняють в оцтовій кислоті. До розчину додають сульфат амонію при цьому катіони Sr^{2+} утворюють осад сульфату стронцію $SrSO_4$, а катіони Ca^{2+} (значною мірою) залишаються в розчині у вигляді комплексної солі $(NH_4)_2 [Ca (SO_4)_2]$.

Виявлення та відділення катіонів Ba^{2+} . У конічну пробірку беруть 3 краплі випробуваного розчину, додають 3-4 краплі оцтової кислоти і 3 краплі розчину дихромата калію $K_2Cr_2O_7$. Якщо утворюється осад, то це вказує на присутність катіонів Ba^{2+} . Для видалення катіонів Ba^{2+} беруть у пробірку конічну 5-6 крапель аналізованого розчину, 5-6 крапель розчину оцетної кислоти і 5-6 крапель розчину дихромата калію $K_2Cr_2O_7$, перемішують скляною паличкою, дають стояти 2-3 хв і відокремлюють осад (центрифугуванням або фільтруванням).

Виявлення катіонів Sr^{2+}

Центрифугат (або фільтрат) після перевірки на повноту осадження катіонів Sr^{2+} у кількості 2-3 крапель поміщають у пробірку, за допомогою піпетки додають 2-3 краплі гіпсової води, нагрівають на водяній бані до $700\text{ }^\circ\text{C}$ і дають відстоятись 15-20 хв. Утворення осаду говорить про присутність у випробуваному розчині катіоні. Останній перевіряють по полум'ї. Карміново-червоне забарвлення вказує на присутність катіонів Sr^{2+} .

Виявлення катіонів Ca^{2+}

4-5 крапель центрифугату (після відділення катіонів Sr^{2+}) вносять в конічну пробірку, додають рівний об'єм розчину карбонату натрію, перемішують скляною паличкою. Утворений осад карбонатів стронцію і кальцію відокремлюють і промивають дистильованою водою (з метою видалення надлишку хромат-іонів), розчиняють в оцтовій кислоті і додають розчин

сульфату амонію $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$. При цьому катіон Sr^{2+} осідає у вигляді SrSO_4 , а Ca^{2+} залишається в основному в розчині. Осад відокремлюють, а фільтрат ділять на дві частини.

До першої половини – додають розчин оксалату амонію $(\text{NH}_4)_2\text{C}_2\text{O}_4$, а до другої половині додають ацетон або спирт.

Поява осаду вказує на наявність катіонів Ca^{2+} . Дробовий хід аналізу при відкритті катіонів III групи застосовувати недоцільно.

Контрольні питання:

1. Хіміко-аналітичні властивості катіонів III-ї аналітичної групи, їх положення в періодичній системі.
2. Дія групового реагенту (1М розчину сульфатної кислоти)
3. Реакції ідентифікації катіонів III-ї аналітичної групи в розчинах.
4. Дія гіпсової води (насиченого розчину кальцію сульфату).
5. Дія карбонатів.
6. Дія хроматів.
7. Дія оксалатів.
8. Мікрокристалоскопічна реакція на катіони кальцію.
9. Реакції забарвлення полум'я солями барію, стронцію й кальцію.
10. Систематичний хід аналізу катіонів III-ї аналітичної групи при їх сумісній присутності.
11. Властивості й використання катіонів III-ї аналітичної групи в хімічних речовинах.

Завдання для самостійної роботи

1. Обчислити йонну силу:
а) 0,05 М розчину сульфатної кислоти H_2SO_4 ; б) 0,02 М розчину ферум (II) нітрату $\text{Fe}(\text{NO}_3)_2$; в) 0,1 М розчину хром (III) сульфату $\text{Cr}_2(\text{SO}_4)_3$.
2. Обчислити йонну силу: а) 0,2 М розчину калій хлориду KCl ; б) 0,1 М розчину калій гідроксиду KOH ; в) 0,1 М розчину калій сульфату K_2SO_4 .
3. Обчислити йонну силу розчину, отриманого при розчиненні 0,078 г металевого калію в 200 cm^3 води.
4. Обчислити йонну силу розчину, який отримали при змішуванні рівних об'ємів 0,2 М розчину барій гідроксиду $\text{Ba}(\text{OH})_2$ і 0,1 М розчину нітратної кислоти HNO_3 .
5. Обчислити йонну силу розчину, який отримали при змішуванні рівних об'ємів 0,2 М розчину калій гідроксиду KOH і 0,05 М розчину сульфатної кислоти H_2SO_4 .

Література для підготовки

1. Аналітична хімія: Якісний та кількісний аналіз : навчальний конспект лекцій / В.В. Болотов, О.М. Свечнікова, М.Ю. Голік та ін.; за ред. Проф. В.В. Болотова. – Вінниця : Нова Книга, 2011. – 424с.
(Режим доступу: https://books.google.com.ua/books?id=OD7zCQAAQBAJ&printsec=frontcover&hl=ru&source=gbs_ge_summary_r&cad=0#v=onepage&q&f=false)
2. Аналітична хімія. Якісний та кількісний аналіз : Навч. Посіб. / В. Малишев, А. Габ, Д. Шахнін . – В-во Університет "Україна", 2018. – 212 с.
3. Аналітична хімія. Задачі та вправи / М. Більченко, Р. Пшеничний. – В-во

- Університетська книга, 2015. – 205 с.
4. Сегеда А.С., Лабораторний практикум з аналітичної хімії. Якісний і кількісний аналіз: Навч. посіб. / А.С. Сегеда – К.: ЦУЛ, Фітосоціоцентр, 2004. – 280 с.
 5. Слюсарська Т.В. Аналітична хімія. Якісний аналіз. Навч. пос. – Х.: ХДПУ, 2004. – 184с.
 6. Аналітична хімія та аналіз харчової продукції / Р. Слободнюк, А. Горальчук. – В-во Кондор, 2018. – 336с.
 7. Аналітична хімія. Якісний аналіз : навч. посіб. / Г. Зайцева, Т. Рева, О. Чихало. – В-во Медицина, 2017. – 280 с.
 8. Сегеда А.С., Галаган Р.Л. Збірник задач і вправ з аналітичної хімії. Якісний аналіз. – К. : ЦУЛ, Фітосоціоцентр, 2002. – 429 с.

Лабораторне заняття № 4
АНАЛІЗ СУМІШІ КАТІОНІВ ПЕРШОЇ, ДРУГОЇ ТА ТРЕТЬОЇ
АНАЛІТИЧНОЇ ГРУПИ.
(КОНТРОЛЬНА ЗАДАЧА)

Мета: систематизувати та поглибити знання методів хімічного аналізу, сформувати навички аналізу суміші першої, другої та третьої аналітичних груп катіонів, сформувати чітке уявлення про послідовність дій з визначення суміші катіонів, набути навички роботи з лабораторним обладнанням, приладами; оволодіти методикою експериментальних досліджень суміші катіонів.

Теоретична частина

1. Дробний та систематичний методи аналізу.
2. Систематичний аналіз суміші катіонів першої, другої та третьої аналітичної групи.

Практична частина

Обладнання та реактиви: центрифуга, баня водяна, термометр лабораторний, фільтри паперові, набір пробірок скляних хімічних, піпетки, градуйовані на 10 мл, склянки скляні лабораторні з носиком на 100 і 250 мл, лійки скляні, лакмусовий папір; необхідні реактиви.

Хід аналізу

Досліджуємий розчин, що містить катіони трьох груп, може бути з осадом та без осаду. Осад може містити хлориди AgCl , PbCl_2 , Hg_2Cl_2 чи сульфати BaSO_4 , SrSO_4 , CaSO_4 або всі разом.

Тому розрізняють два випадка: розчин без осаду і розчин з осадом.

Розчин без осаду

Схема систематичного ходу аналізу суміші катіонів першої, другої та третьої груп (розчин без осаду)

- | |
|---|
| 1. В окремій пробі визначають катіон NH_4^+ нагріванням з розчином NaOH |
|---|

2. До досліджуемого розчину додають розчин добавляють 2 н. розчин HCl. Центрифугують, промивають осад 0,5-відсотковим розчином хлоридної кислоти.	
3. Осад (I) AgCl, PbCl ₂ , Hg ₂ Cl ₂ налізують	4. Центрифугат (I) містить катіони Ba ²⁺ , Ca ²⁺ , Pb ²⁺ , Sr ²⁺ , K ⁺ , Na ⁺ і NH ⁺ . Додають (NH ₄) ₂ SO ₄ дають постояти та центрифугують
5. Осад (II) BaSO ₄ , SrSO ₄ , CaSO ₄ , PbSO ₄ обробляють гарячим 30% розчином CH ₃ COONH ₄ , видаляють PbSO ₄ центрифугують, промивають водою	6. Центрифугат (II) K ⁺ , Na ⁺ , NH ₄ ⁺ , Ca ²⁺ а) відкривають Ca ²⁺ в окремій пробі ацетоном CH ₃ -CO-CH ₃ або спиртом C ₂ H ₅ OH. Перевіряють на полум'я б) в присутності катіона Ca ²⁺ відкривають катіон Na ⁺ із окремої проби центрифугата, додаючи K ₂ CO ₃ . відокремлюють CaCO ₃ і в центрифугаті відкривають катіон Na ⁺ розчином KNH ₂ SbO ₄ і на полум'я пальника, попередньо видаливши NH ₄ ⁺ ; в) в присутності катіона Ca ²⁺ відкривають катіон K ⁺ , упарюють частину центрифугату в фарфоровій чашці, розчиняють в гарячій воді, додають Na ₂ CO ₃ , відділяють CaCO ₃ і відкривають катіон K ⁺ розчином Na ₃ [Co(NO ₂) ₆] в слабооцтовокислом середовищі. Перевіряють на забарвлення полум'я, попередньо видаливши NH ₄ ⁺
7. Осад (III) BaSO ₄ , SrSO ₄ , CaSO ₄ переводять в карбонати обробкою K ₂ CO ₃	
8. Центрифугат (III) відкидають	

В окремій пробі відкривають катіон NH₄⁺ нагріванням з розчином гідроксиду натрія (можна визначити в газовій камері).

Аналізуєму суміш ділять на дві частини. Першу половину використовують для контрольних визначень. В кінчну пробірку беруть 30 крапель (1,5 мл) досліджуемого розчину додають 3 – 4 краплі концентрованої хлоридної кислоти, перемішують скляною паличкою та центрифугують. Осад промивають водою (15 – 20 крапель), підкисленою 2 н. розчином хлоридної кислоти (для зниження розчинності хлориду свинцю PbCl₂).

Осад (I) складом AgCl, PbCl₂, Hg₂Cl₂ аналізують. центрифугат (I) містить катіони I та III груп та деяку кількість катіонів. До центрифугату (I) додають 12 – 15 крапель розчину сульфату амонію (NH₄)₂SO₄, нагрівають 5 – 6 хв. на водяній бані, дають відстоятися 10 хв і центрифугують. Осад (II) обробляють 30% розчином ацетату амонію при нагріванні до повного видалення сульфату свинцю. після цього осад (III) сульфатів BaSO₄, SrSO₄, CaSO₄ промивають два рази дистильованою водою, переносять в фарфорову чашку, додають 3 – 4 мл розчину карбонату калія K₂CO₃ (10н.) та кип'ятять 5 хв, нагріваючи на азбестовій сітцімаленьким полум'ям газового пальника. Після охолодження в

фарфорову чашку додають 2 мл води, перемішують, дають відстоятися і прозорий шар рідини зливають. Потім знову додають 3 мл розчину карбонату калія K_2CO_3 , знову нагрівають 5 хв і фільтрують (центрифугують). Осад промивають теплою водою до повного видалення іонів SO_4^{2-} . Осад розчиняють на фільтрі (або в пробірці) в 10 – 12 краплях оцтової кислоти і розбавляють його 6 – 8 краплями дистильованої води. центрифугат (II) може містити катіони Ca^{2+} , K^+ , Na^+ , NH_4^+ . Їх визначення можна провести окремими реакціями.

Розчин з осадом

В окремій пробі розчину відкривають катіон NH_4^+ , нагріваючи його з лугом.

Розчин з осадом перемішують і ділять на дві частини. Першу частину використовують для аналізу, а іншу лишають для контрольних визначень.

Аналізуєма суміш може містити катіони NH_4^+ , Na^+ , K^+ , Ba^{2+} , Sr^{2+} , Ca^{2+} , Ag^+ , Pb^{2+} , Hg_2^{2+} .

Осаджують катіони другої групи та досліджують осад. Для цього в конічну пробірку беруть 30 – 35 крапель (1,5мл) аналізуємого розчину (разом з осадом) та , перемішуючи додають 3 – 4 краплі хлоридної кислоти ($d = 1,19$). Перевіряють на повноту осадження. Осад відділяють центрифугуванням (фільтруванням) і промивають один раз водою, підкисленою декількома краплями хлоридної кислоти (для зниження розчинності хлориду свинцю).

Осад на фільтрі може містити солі $AgCl$, Hg_2Cl_2 , $PbCl_2$, $PbSO_4$, $BaSO_4$, $SrSO_4$, $CaSO_4$ а центрифугат (I) – катіони NH_4^+ , Na^+ , K^+ , Ba^{2+} , Sr^{2+} , Ca^{2+} , Pb^{2+} , його аналізують, як вказано при аналізі суміші I, II, II груп катіонів без осаду.

Осад (I) промивають на фільтрі чи в пробірці гарячою водою (нагрітою до кипіння) 3 – 4 рази, центрифугат (фільтрат) збирають і визначають катіон Pb^{2+} окремими реакціями.

Після відділення хлориду свинцю осад переносять в центрифужну пробірку.

Визначення катіонів Ag^+ та $[Hg_2]^{2+}$. До осаду (II) додають 10 – 12 крапель 25% розчину гідроксида амоніа і перемішують. При цьому хлорид срібла розчиняється, переходячи в комплексну сіль $[Ag(NH_3)_2]Cl$ а хлорид ртуті Hg_2Cl_2 (I) дає осад $[HgNH_2]Cl + Hg$ чорного кольору. Швидке почорніння суміші від дії гідроксиду амонію вказує на наявність ртуті.

Осад (III) відділяють центрифугуванням. В центрифугаті (II), що містить $[Ag(NH_3)_2]Cl$, відкривають катіон Ag^+ .

Схема систематичного ходу аналізу суміші катіона першої другої та третьої груп (розчин з осадом)

1. Із окремої проби відкривають катіон NH_4^+ нагріванням з $NaOH$	
2. До аналізуємого розчину додають 2 н. розчин HCl і центрифугують, промивають осад 0,5% розчином HCl чи водою	
3. Осад (I) може містити солі Hg_2Cl_2 , $AgCl$, $PbCl_2$, $PbSO_4$, $BaSO_4$, $SrSO_4$, $CaSO_4$. Промивають гарячою водою, відділяють $PbCl_2$, відкривають катіон Pb^{2+} з KI та	4. центрифугат (I) може містити йони NH_4^+ , Na^+ , K^+ , Ba^{2+} , Sr^{2+} , Ca^{2+} , Pb^{2+}

K ₂ Cr ₂ O ₄		
5. Осад (II) AgCl, Hg ₂ Cl ₂ PbSO ₄ , BaSO ₄ , SrSO ₄ , CaSO ₄ . Додають концентрований розчин NH ₄ OH, перемішуючи, центрифугують і промивають водою.		Проробляють як вказано при аналізі суміші без осаду
6. Осад (III) PbSO ₄ , BaSO ₄ , SrSO ₄ , CaSO ₄ , [HgNH ₂]Cl+Hg. Обробляють 30% розчином CH ₃ COONH ₄ та центрифугують	7. центрифугат (II) [Ag(NH ₃) ₂]Cl. Ag ⁺ відкривають із розчину а) HNO ₃ додаючи до кислоти реакції, б) із розчину KI	
8. Осад (IV) BaSO ₄ , SrSO ₄ , CaSO ₄ . Відкривають Ba ²⁺ , Sr ²⁺ , Ca ²⁺ .	9. Центрифугат (III) Pb ²⁺ , [Hg ₂] ²⁺ . перевіряють окремими реакціями	

Визначення катіона Pb²⁺ і перевірочні реакції на катіон [Hg₂]²⁺. Осад (III) може містити солі [HgNH₂]Cl + Hg, PbSO₄, BaSO₄, SrSO₄, CaSO₄. Якщо знайдено катіони Ag⁺, то їх необхідно повністю видалити, для цього осад 2–3 рази обробляють амоніаком до того часу, доки центрифугат не дасть негативну реакцію на катіон Ag⁺. Осад промивають водою, а потім додають 15 – 16 крапель 30% розчину ацетата амонія CH₃COONH₄, перемішують скляною паличкою і нагрівають на водяній бані 3-4 хв. При цьому сульфат свинцю PbSO₄ і хлорид меркурамонія Hg[NH₂]Cl+Hg розчиняються.

Осад відділяють центрифугуванням. В окремій порції центрифугата (III) відкривають катіон Pb²⁺ за допомогою хромата калія K₂CrO₄ чи йодиду калія KI і катіон [Hg₂]²⁺ відновленням до вільної ртуті. Якщо присутній катіон Pb²⁺, то обробку за допомогою CH₃COONH₄ повторяють до повного видалення сульфата свинцю PbSO₄. Осад промивають водою (один раз) і досліджують, як вказано, при описі систематичного ходу аналізу суміші катіонів перших трьох груп.

Проведення аналізу суміші даних катіонів дробним методом не дає суттєвих переваг.

Контрольні питання:

1. Хіміко-аналітичні властивості катіонів I-ої аналітичної групи, їх положення в періодичній системі.
2. Реакції ідентифікації катіонів I-ої аналітичної групи в розчинах.
3. Систематичний хід аналізу катіонів I-ої аналітичної групи при сумісній присутності.
4. Хіміко-аналітичні властивості катіонів II -ї аналітичної групи, їхнє положення в періодичній системі.
5. Систематичний хід аналізу катіонів II-ї аналітичної групи при спільній присутності.
6. Реакції ідентифікації катіонів III-ї аналітичної групи в розчинах.

7. Систематичний хід аналізу катіонів III-ї аналітичної групи при їх сумісній присутності.

Завдання для самостійної роботи

1. Мета якісного аналізу. “Мокрий” і “сухий” спосіб проведення якісних реакцій. Вимоги до аналітичних реакцій, які застосовуються в якісному аналізі.
2. Усунення впливу йонів, що заважають виявленню. Маскування.
3. Розділення осадженням. Систематичний та дробний аналіз. Аналітична класифікація катіонів і аніонів. Групові реагенти. Аналітичні групи.
4. Кислотно-лужна система якісного аналізу катіонів.
5. Чому йони амонію заважають виявленню йонів калію і натрію? Запропонувати способи видалення йонів амонію. Відповідь підтвердити рівняннями відповідних реакцій.
6. Груповий реагент на катіони II аналітичної групи і умови його застосування. Записати рівняння реакцій (в молекулярному та йонному вигляді), які дозволяють розділити і виявити катіони Ag та Pb .
7. Пояснити, чому для осадження катіонів II аналітичної групи не використовують концентровану хлоридну кислоту. Проаналізувати розчинність хлоридів катіонів II аналітичної групи у воді і пояснити, як це використовується в аналізі.
8. Груповий реагент на катіони III аналітичної групи і умови його застосування. Записати рівняння реакцій (в молекулярному та йонному вигляді), які дозволяють розділити і виявити катіони Ba та Ca .

Література для підготовки

1. Аналітична хімія: Якісний та кількісний аналіз. Навчальний конспект Аналітична хімія: Якісний та кількісний аналіз : навчальний конспект лекцій / В.В. Болотов, О.М. Свечнікова, М.Ю. Голік та ін.; за ред. Проф. В.В. Болотова. – Вінниця : Нова Книга, 2011. – 424с.
(Режим доступу: https://books.google.com.ua/books?id=OD7zCQAAQBAJ&printsec=frontcover&hl=ru&source=gbs_ge_summary_r&cad=0#v=onepage&q&f=false)
2. Аналітична хімія. Якісний та кількісний аналіз : Навч. Посіб. / В. Малишев, А. Габ, Д. Шахнін . – В-во Університет "Україна", 2018. – 212 с.
3. Аналітична хімія. Задачі та вправи / М. Більченко, Р. Пшеничний. – В-во Університетська книга, 2015. – 205 с.
4. Сегеда А.С., Лабораторний практикум з аналітичної хімії. Якісний і кількісний аналіз: Навч. посіб. / А.С. Сегеда – К.: ЦУЛ, Фітосоціоцентр, 2004. – 280 с.
5. Слюсарська Т.В. Аналітична хімія. Якісний аналіз. Навч. пос. – Х.: ХДПУ, 2004. – 184с.
6. Аналітична хімія та аналіз харчової продукції / Р. Слободнюк, А. Горальчук. – В-во Кондор, 2018. – 336с.
7. Аналітична хімія. Якісний аналіз : навч. посіб. / Г. Зайцева, Т. Рева, О. Чихало. – В-во Медицина, 2017. – 280 с.
8. Сегеда А.С., Галаган Р.Л. Збірник задач і вправ з аналітичної хімії. Якісний аналіз. – К. : ЦУЛ, Фітосоціоцентр, 2002. – 429 с.

Лабораторна робота № 5

Тема: ЙОННИЙ ДОБУТОК ВОДИ. ОБЧИСЛЕННЯ pH РОЗЧИНІВ КИСЛОТ І ОСНОВ. РЕАКЦІЇ І ХІД АНАЛІЗУ СУМІШІ ЧЕТВЕРТОЇ АНАЛІТИЧНОЇ ГРУПИ КАТІОНІВ

Мета: систематизувати та поглибити знання методів хімічного аналізу, сформувати навички аналізу суміші четвертої аналітичної групи катіонів, сформувати чітке уявлення про послідовність дій з визначення суміші катіонів, набути навички роботи з лабораторним обладнанням, приладами; оволодіти методикою експериментальних досліджень суміші катіонів.

Теоретична частина.

1. Значення теорії електролітичної дисоціації в якісному аналізі.
2. Ступінь електролітичної дисоціації.
3. Сильні та слабкі електроліти.
4. Іонний добуток води та водневий показник.
5. Обчислення pH розчинів кислот і основ.
6. Кислотно-основна рівновага. Константа дисоціації, показник константи дисоціації pK. Зв'язок між константою дисоціації та ступенем дисоціації. Застосування закону діючих мас до рівноваги дисоціації води.
7. Розрахунок концентрації гідроген-іонів у водних розчинах кислот (сильних, слабких, багатоосновних) та основ (сильних, слабких)..
8. Дія групового реактиву і якісний аналіз катіонів четвертої аналітичної групи.
9. Аналіз суміші катіонів четвертої групи.

Практична частина

Реакції і хід аналізу суміші четвертої аналітичної групи катіонів

До четвертої групи належать катіони Cr, Zn, As, Sn, Sn.

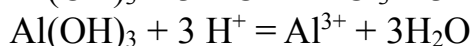
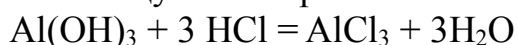
Катіони алюмінію мають закінчений восьмиелектронний зовнішній шар. Хром є перехідним елементом. Він знаходиться в першій половині четвертого періоду, в кінці парного ряду і має дещо відмінні властивості від всіх інших катіонів цієї групи. У хрому йде побудова 3d-підрівня. Він має виражену здатність до комплексоутворення. Гідратований гідроксид хрому за своїми властивостями дуже близький до гідратованого гідроксиду алюмінію.

Цинк розташований у другій половині четвертого періоду. Іони цинку мають закінчений 18-електронний зовнішній шар.

Алюміній і цинк володіють постійним, а інші елементи змінним ступенем окислення.

Груповим реагентом на катіони четвертої групи є гідроксид натрію або гідроксид калію (в надлишку). Утворені гідроксиди амфотерні, тобто здатні дисоціюють в розчині і за типом основи, і за типом кислоти/

Кислоти пригнічують дисоціацію гідроксидів по кислотному варіанту і пов'язують іони OH, в практично недисоційовані молекули води. Тому рівновага зміщується справа наліво:



Сильні луги пригнічують дисоціацію гідроксидів за типом основи, оскільки пов'язують іони H^+ в молекули води

Хроміти і алюмінати стійкі тільки в присутності надлишку гідроксидів. Більшість солей катіонів четвертої групи (в тій чи іншій мірі) піддаються гідролізу, наприклад.

Гідроксиди $NaOH$, KOH з усіма катіонами четвертої групи (окрім миш'яку) утворюють гідроксиди, що розчиняються в надлишку реагенту..

Дослід. Перевірте дію гідроксидів на катіони четвертої групи. Візьміть п'ять пробірок і внесіть в кожену по 4 краплі розчину відповідної солі ($AlCl_3$, $CrCl_3$, $ZnCl_2$, $SnCl_2$, Na_2HAsO_4), додайте по 4 краплі розчину гідроксиду натрію або гідроксиду калію, перемішайте скляною паличкою, відзначте колір осадів, напишіть рівняння хімічних реакцій .

Налийте в кожену з них по 6-7 крапель розчину гідроксиду натрію, перемішайте скляною паличкою і перевірте розчинення осадів в надлишку реактиву.

Зверніть увагу на те, що гідроксид хрому в присутності катіонів Zn^{2+} не розчиняється у надлишку гідроксиду натрію внаслідок утворення цинкату хрому $Cr(ZnO_2)_3$. Це явище носить назву співосадження і може бути використано при аналізі.

Розчинні карбонати Na_2CO_3 , K_2CO_3 , $(NH_4)CO_3$, осаджують катіони Cr , Sn , Sb у вигляді відповідних гідроксидів, катіони Zn , у вигляді основних солей. As , осаду не утворюють.

Основні солі цинку розчиняються в амоніаку легше в присутності хлориду амонію NH_4Cl

Проведіть реакції карбонату натрію з катіонами Cr , Zn , As , Sn .

Специфічні реакції катіона

1. Розчин амоніаку. Осадження катіону Al^{3+}



Гідроксид алюмінію не розчиняється у розчинах солей амонію. Якщо алюміній знаходиться в розчині у вигляді алюмінату, то для осадження його амоніаком необхідно зруйнувати алюмінат, діючи, якоюсь мінеральною кислотою.

2. Алізарин (1,2-діоксиантрахінон $C_{14}H_8O_4$) і деякі його похідні утворюють в аміачному середовищі з $Al(OH)_3$ – важкорозчинні сполука яскраво-червоного кольору, його називають алюмінієвим лаком. Реакцію виконують крапельним методом.

Дослід. На смужку фільтрувального паперу нанесіть 1-2 краплі розчину хлориду алюмінію, потім потримайте 1-2 хв над склянкою з концентрованим розчином амоніаку.

Катіон Al^{3+} осідає у вигляді гідроксиду $Al(OH)_3$. На вологу пляму помістіть краплю спиртового розчину алізарину і знову потримайте в парах амоніаку, при цьому алізарин забарвлюється в червонувато-фіолетовий колір, так як утворюється алізарин амонію. Для руйнування маскуючого забарвлення обережно підсушіть папірець над полум'ям пальника, забарвлення стає блідо-жовтим, а пляма алізаринового лаку набуває рожево-червоного кольору. Присутність катіонів Cr^{3+} , Zn^{2+} , Sn^{2+} , Fe^{3+} заважає відкриттю катіона Al^{3+} таким

способом, тому визначення катіона Al^{3+} в цьому випадку проводять таким чином: на смужку фільтрувального паперу поміщають краплю розчину гексаціаноферату калію $K_4[Fe(Cn)]$, а потім в центр плями вносять краплю досліджуваного на катіон Al^{3+} розчину. Після цього отримують пляму, що складається з пофарбованої центральної частини й рідкого безбарвного кільця. Осад містить катіони Zn^{2+} , Sn^{2+} і частково катіон Cr^{3+} а катіон Al^{3+} міститься в периферичній частині. Потім пляму витримують над парами амоніаку, який тримає катіон Al^{3+} у вигляді гідроксиду $Al(OH)_3$. Потім пляму перекреслюють капіляром, що містить алізарин, знову обробляють парами амоніаку і висушують, тримаючи папірець високо над полум'ям пальника. За наявності катіона Al^{3+} , зовнішня частина кільця в тих місцях, які перекреслені алізарином, зафарбовується в помаранчево-червоний колір. Виконайте цю реакцію.

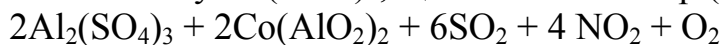
3. Алюмініон (амонійна сіль аурінтрикарбонової кислоти) дасть з катіоном Al^{3+} внутрішньокомплексну сіль, що має червоне забарвлення.

Дослід. Візьміть 4-5 краплі випробуваного розчину, помістіть в пробірку, додайте 2-3 краплі 2н. розчину оцтової кислоти і 4-5 крапель розчину алюмініону (0,1-процентного). Пробірку з сумішшю нагрійте на водяній бані, перемішайте, додайте розчин амоніаку до лужної реакції, а потім 3-4 краплі 2 н. розчину карбонату амонію $(NH_4)_2CO_3$. У цьому випадку, якщо є катіон Al^{3+} , випадає червоний осад або з'являється червоне забарвлення.

Умови проведення досліду.

1. Іони Fe^{3+} і Bi^{3+} заважають проведенню цієї реакції.
2. Реакція протікає при $pH = 8,5-9,5$.
4. Реакція на катіон Al^{3+} сухим шляхом.

Дуже розбавлений розчин нітрату кобальту $Co(NO_3)_2$ дає з катіоном Al^{3+} алюмінат кобальту $Co(AlO_2)_2$, що має синій колір (тенарова синь):

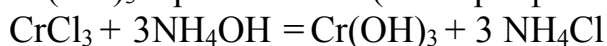


Дослід. Візьміть смужку фільтрувального папірця, змочіть досліджуванним розчином і розведеною азотною кислотою, потримайте в потоці теплого повітря (пальник), змочіть розведеним розчином (0,05 н.) Нітрату кобальту, а потім спаліть. При наявності катіона алюмінію попіл, який виходить при спалюванні, має темно-синє забарвлення. Проведенню цієї реакції заважають катіони Cr , Zn , Cu .

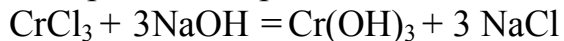
Специфічні реакції катіона Cr^{3+}

Хром утворює два ряди стійких солей: солі оксиду хрому і солі хромової і двохромової кислот. Розчини солей, що містять катіон Cr^{3+} , мають зелене або фіолетове забарвлення; розчини, що мають хромат-іон CrO_2^- – жовте; дихромат-іон Cr_2O_7 помаранчеве.

1. Водний розчин амоніаку утворює з катіоном Cr^{3+} осад гідроксиду хрому $Cr(OH)_3$ сіро-зеленого (або сіро-фіолетового) кольору.

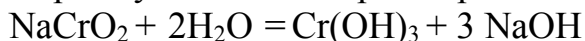


2. Гідроксид натрію дає також осад гідроксиду хрому $\text{Cr}(\text{OH})_3$:



При надлишку гідроксидів NaOH , KOH гідроксид хрому розчиняється з утворенням хроміту NaCrO_2 , що має красиве яскраво-зелене забарвлення:

Хроміт натрію NaCrO_2 на відміну від алюмінату натрію NaAlO_2 гідролізується водою при нагріванні з утворенням гідроксиду хрому:



Дослід. Налийте в першу пробірку 3-4 краплі розчину хлориду хрому CrCl_3 , а в другу – 3-4 краплі розчину хлориду алюмінію AlCl_3 , в кожну додайте 10-12 крапель 2 н. розчину гідроксиду натрію і нагрійте. Зверніть увагу, що в першій пробірці утворився спочатку осад гідроксиду хрому, який при подальшому додаванні лугу розчиняється, а при нагріванні осад випадає у вигляді сіро-зеленої маси. У другій пробірці осад гідроксиду алюмінію розчиняється в надлишку гідроксиду натрію, але при нагріванні осаду не утворюється. Опишіть умови проведення реакції.

Реакція співосадження. Гідроксиди NaOH і KOH при дії на катіон Cr^{3+} у присутності катіона утворюють осад цинку та хрому, нерозчинного в надлишку осаду.

Виконайте дослід, взявши 3 краплі розчину CrCl_3 і 3 краплі ZnCl_2 , перемішайте склянкою паличкою і додайте 10-12 крапель гідроксиду натрію. Опишіть результати і напишіть рівняння реакції.

3. Реакції окислення катіона Cr^{3+} в CrO_4^{2-} можуть протікати в лужному і кислому середовищах.

а) Окислення в лужному середовищі можна проводити пероксидом водню H_2O_2 або пероксидом натрію.

Дослід. Налийте в пробірку 3-4 краплі розчину солі хрому (III), додайте 2-3 краплі розчину пероксиду водню і 4 краплі розчину гідроксиду натрію. Вміст пробірки нагривайте протягом 3-4 хв. У присутності іонів CrO розчин над осадом забарвиться в жовтий колір. Після охолодження осад відфільтруйте і до фільтрату додайте розчин азотної кислоти до появи оранжевого забарвлення. Потім долийте 6-8 крапель суміші ефіру з ізоаміловим спиртом і 2-3 краплі розчину пероксиду водню. Суміш перемішайте. Поява інтенсивнішого забарвлення верхнього шару вказує на вміст надхромової кислоти $\text{H}_2\text{CrO}_6(\text{CrO}_5)$.

Умови проведення реакції

1. Окислення Cr до CrO – має протікати в лужному середовищі.
2. Перетворення CrO в H_2CrO_6 протікає в кислому середовищі.

Виявлення хрому цією реакцією можна проводити в присутності катіонів всіх аналітичних груп.

Окислення катіона Cr^{2+} в кислому середовищі пермангантом калію KMnO_4 протікає до аніону Cr_2O_7 :



В ході цієї реакції малинове забарвлення аніонів MnO_4^- може зникнути і з'явиться бурий осад гідроксиду марганцю $\text{MnO}(\text{OH})_2$ або марганцевої кислоти H_2MnO_2 . Випадання осаду пояснюється взаємодією надлишку перманганату калію KMnO_4 з утворенням солі – сульфату марганцю MnSO_4

Контрольні питання:

1. Чи можна використати для відділення катіонів четвертої аналітичної групи гідроксид амонію?
2. Чи обов'язково при проведенні систематичного аналізу суміші катіонів четвертої аналітичної групи застосовувати пероксид водню?
3. Чи можна катіони четвертої аналітичної групи виявляти у лужному середовищі?
4. Амфотерні сполуки. Використання явища амфотерності в аналізі катіонів четвертої аналітичної групи.
5. Використання процесів гідролізу в аналізі катіонів четвертої аналітичної групи.
6. Які характерні реакції можна використати для виявлення катіонів четвертої аналітичної групи у попередніх пробах?
7. Чому катіони хрому та алюмінію не утворюють осадів сульфідів при взаємодії із сірководнем?
8. Які технічні прийоми слід використовувати для підвищення чутливості та відтворюваності реакції утворення надхромових кислот?
9. Дайте порівняльну оцінку авторським реакціям виявлення арсену (миш'яку).
10. Напишіть реакції, які дозволяють розрізнити катіони четвертої аналітичної групи з різним ступенем окислення.

Завдання для самостійної роботи:

1. Обчислити рН:
0,01 М розчину натрій гідроксиду NaOH ;
0,01 М розчину натрій дифосфату $\text{Na}_4\text{P}_2\text{O}_7$;
розчину, отриманого змішуванням 100 см^3 0,2 М розчину оцтової кислоти CH_3COOH і 100 см^3 0,02 М розчину натрій ацетату CH_3COONa .
2. Обчислити рН
0,01 М розчину калій гідроксиду KOH ;
0,01 М розчину натрій сульфіту Na_2SO_3 ;
0,01 М розчину сульфідної кислоти H_2S .
3. Обчислити рН
0,001 М розчину літій гідроксиду LiOH ;
0,001 М розчину гідразин нітрату $\text{N}_2\text{H}_5\text{NO}_2$;
0,01 М розчину мурашиної кислоти HCOOH .
4. Обчислити рН у 0,1 М водному розчині 1) калій дигідрогенортофосфату KH_2PO_4 ; 2) калій гідрогенортофосфату K_2HPO_4 .
5. Обчислити рН і рОН у 0,1 М розчині амоній гідроксиду $\text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$.
6. Як зміниться рН у розчині, якщо 1 дм^3 0,1 М розчину калій гідроксиду KOH розбавити до 10 дм^3 ?
7. Як зміниться рН у розчині, якщо 1 дм^3 0,1 М розчину хлоридної кислоти HCl розбавити до 10 дм^3 ?

Література для підготовки

1. Аналітична хімія: Якісний та кількісний аналіз : навчальний конспект лекцій / В.В. Болотов, О.М. Свечнікова, М.Ю. Голік та ін.; за ред. Проф. В.В. Болотова. – Вінниця : Нова Книга, 2011. – 424с.
(Режим доступу: https://books.google.com.ua/books?id=OD7zCQAAQBAJ&printsec=frontcover&hl=ru&source=gbs_ge_summary_r&cad=0#v=onepage&q&f=false)
2. Аналітична хімія. Якісний та кількісний аналіз : Навч. Посіб. / В. Малишев, А. Габ, Д. Шахнін . – В-во Університет "Україна", 2018. – 212 с.
3. Аналітична хімія. Задачі та вправи / М. Більченко, Р. Пшеничний. – В-во Університетська книга, 2015. – 205 с.
4. Сегеда А.С., Лабораторний практикум з аналітичної хімії. Якісний і кількісний аналіз: Навч. посіб. / А.С. Сегеда – К.: ЦУЛ, Фітосоціоцентр, 2004. – 280 с.
5. Слюсарська Т.В. Аналітична хімія. Якісний аналіз. Навч. пос. – Х.: ХДПУ, 2004. – 184с.
6. Аналітична хімія та аналіз харчової продукції / Р. Слободнюк, А. Горальчук. – В-во Кондор, 2018. – 336с.
7. Аналітична хімія. Якісний аналіз : навч. посіб. / Г. Зайцева, Т. Рева, О. Чихало. – В-во Медицина, 2017. – 280 с.
8. Сегеда А.С., Галаган Р.Л. Збірник задач і вправ з аналітичної хімії. Якісний аналіз. – К. : ЦУЛ, Фітосоціоцентр, 2002. – 429 с.

Лабораторна робота № 6

Тема: БУФЕРНІ РОЗЧИНИ

РЕАКЦІЇ І ХІД АНАЛІЗУ СУМІШІ П'ЯТОЇ АНАЛІТИЧНОЇ ГРУПИ КАТІОНІВ

Мета: систематизувати та поглибити знання методів хімічного аналізу, сформувати навички аналізу суміші п'ятої аналітичної групи катіонів, сформувати чітке уявлення про послідовність дій з визначення суміші катіонів, набути навички роботи з лабораторним обладнанням, приладами; оволодіти методикою експериментальних досліджень суміші катіонів.

Теоретична частина.

1. Дія групового реактиву і якісний аналіз катіонів п'ятої аналітичної групи.
2. Аналіз суміші катіонів п'ятої групи.
3. Буферні розчини, приклади, застосування в хімічному аналізі.
4. Розрахунок рН буферних розчинів.
5. Буферна ємність.

Практична частина:

Обладнання та реактиви: центрифуга, баня водяна, термометр лабораторний, фільтри паперові, набір пробірок скляних хімічних, піпетки, градуйовані на 10 мл, склянки скляні лабораторні з носиком на 100 і 250 мл, лійки скляні, лакмусовий папір; необхідні реактиви.

Реакції і хід аналізу суміші групи катіонів гідроксидів, не розчинних у лугах NaOH та КОН. П'ята аналітична група

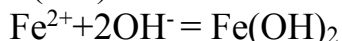
До п'ятої групи катіонів відносять Fe^{3+} , Bi^{3+} , Fe^{2+} , Sb^{3+} , Sb^{5+} , Mg^{2+} , Mn^{2+} . Катіони мають завершений зовнішній електронний рівень або 18e (Sb^{5+}) чи $18+2e$ у двох зовнішніх та передзовнішніх електронних шарах (Bi^{3+} , Sb^{3+}). Ці

елементи, за виключенням Bi^{3+} та Mg^{2+} , мають змінну ступінь окислення та володіють тенденцією до комплексоутворення. Гідроксиди катіонів п'ятої групи, крім Sb(III) , не мають амфотерності і не утворюють розчинних амінокомплексів. Вони кількісно осаджуються надлишком гідроксидів NaOH та KOH , які являються груповим реагентом.

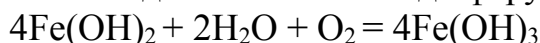
Реакції катіона Fe^{2+}

Розчини солей феруму (II) забарвлені у блідо-зелений колір, але розбавлені розчини безбарвні.

1. Гідроксиди NaOH , KOH осаджують катіон Fe^{2+} у вигляді гідроксиду феруму (II) Fe(OH)_2 :

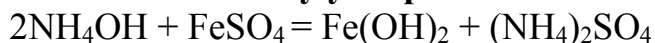


Гідроксид утворюється у вигляді білого осаду, але на повітрі інтенсивно зеленіє і швидко окислюється до феруму(III) гідроксиду Fe(OH)_3



Дослід. У пробірку налейте 2-3 краплі розчину сульфату феруму (II), додайте 5 крапель дистильованої води та 2 краплі натрій гідроксиду. Зверніть увагу на колір та характер осаду.

2. Розчин амоніаку утворює із катіоном Fe^{2+} осад гідроксиду феруму(II):

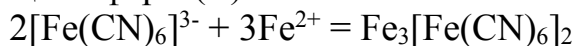


Умови проведення дослід.

1. Реакція повинна проходити при $\text{pH} = 12-13$.
2. Присутність солей амонію мішає випаданню осаду.
3. Кисень у повітрі зумовлює зміну кольору в наслідок часткового окислення Fe^{2+} .

Дослід. У пробірку помістіть 2-3 краплини розчину сульфату феруму(II), додайте 4-5 крапель 10% розчину хлориду чи сульфат амонію, а потім 2-3 краплі гідроксид амонію. Перевірте чи утворюється осад.

3. $\text{K}_3[\text{Fe(CN)}_6]$ калій гексаціаноферат (III) з Fe^{2+} утворює сполуку темно-синього кольору, нерозчинну у воді «турнбулева синь» калій ферум(III) гексаціаноферат(II):



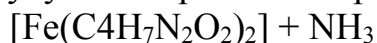
Осад нерозчинний у кислотах.

Умови проведення дослід.

1. Реакція добре проходить при $\text{pH} = 3$.
2. Гідроксиди NaOH , KOH викликають розклад «турнбулевої сині».
3. Катіони Fe^{3+} та другі катіони п'ятої групи не заважають ходові реакції.

Дослід. Налийте в пробірку 2-3 краплі розчину сульфату феруму(II), додайте 4-5 краплі дистильованої води та 2 краплі розчину калій гексаціаноферату (III). Зверніть увагу на осад. Перевірте його розчинність в кислотах та лугах.

4. Реактив Чугаєва утворює з катіоном Fe^{2+} внутрішньокмплексну сполуку солі карміново-червоного кольору:



Дослід. На предметне скельце помістіть краплину досліджуваного розчину, додайте краплю реактиву та краплю гідроксиду амонію. У присутності Fe^{2+} розчин набуває карміново-червоного кольору.

Умови проведення дослід

1. Реакція проходить при $\text{pH} = 9$.

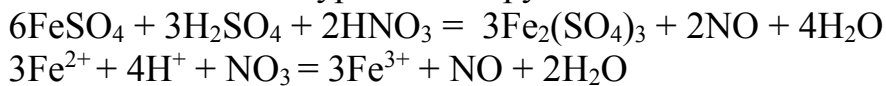
2. Виявленню катіонів Fe^{2+} заважають катіони Mn^{2+} .
3. а, а' дипіридил з катіоном Fe^{2+} дає в кислих розчинах комплексні сполуки червоного кольору.

Дослід. На предметне скельце помістіть дві краплини досліджуваного розчину, додайте 2-3 краплі 0,1н розчину хлоридної кислоти та краплю реактиву. У присутності катіонів Fe^{2+} розчин набуває червоного кольору.

Умови проведення дослід

1. Для проведення потрібне кисле середовище.
2. Катіони феруму(III) не заважають визначенню феруму(II).
3. Окислення катіона Fe^{2+} до катіона Fe^{3+} .

Дослід. Візьміть 3-4 краплі розчину солі феруму(II) та додайте 3 краплі 2н розчину сульфатної кислоти і 2-3 каплі розчину нітратної кислоти, суміш нагрійте до зникнення бурого кольору.



Умови проведення дослід

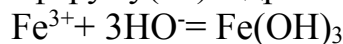
1. Реакція добре проходить при $\text{pH} < 7$.
2. Для окиснення беруть 32% нітратну кислоту.
3. Реакція протікає краще при нагріванні.

Реакції катіона Fe^{3+}

Розчини солей, що містять катіони Fe^{3+} мають жовтий або червоно-бурий колір $\text{Fe}(\text{OH})_3$.

1. Гідроксиди NaOH, KOH та NH_4OH утворюють з катіоном Fe^{3+} червоно-бурий осад.

Гідроксид утворюється у вигляді білого осаду, але на повітрі інтенсивно зеленіє і швидко окислюється до феруму(III) гідроксиду $\text{Fe}(\text{OH})_3$



Гідроксид феруму(III) на відміну від гідроксиду хрому та гідроксиду алюмінію не розчиняється у надлишку лугу.

Умови проведення дослід

1. Реакція проходить при $\text{pH} > 7$.
2. Реакція може проходити у присутності солей амонію.

Дослід. Візьміть 3-4 каплі розчину хлориду феруму(III), додайте 3-4 каплі дистильованої води та 2-3 каплі лугу. Зверніть увагу на характер та колір осаду. Половину осаду разом з рідиною перенесіть в другу пробірку. В першу пробірку додайте 5-7 капель розчину хлориду амонію NH_4Cl , а в другу 4-5 капель хлоридної кислоти. Де розчиняється осад? Напишіть рівняння хімічної реакції.

2. $\text{K}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6]$ утворює з катіоном Fe^{3+} темно-синій осад берлінської блакиті. Реакцію краще проводити в слабо кислих розчинах.

Дослід. Візьміть в пробірку 2-3 каплі розчину сульфату феруму(III), додайте 3-4 краплі дистильованої води, 1-2 краплі хлоридної кислоти та 2 краплі розчину $\text{K}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6]$. Утворюється синій осад. Реакцію можна проводити крапельним шляхом на предметному скельці. Катіони Fe^{2+} та інші не заважають визначенню катіона Fe^{3+} .

Умови проведення дослід

1. Реакція добре проходить при $\text{pH} < 3$.
2. Вільні луги розкладають берлінську блакить.

3. Надлишок $K_4[Fe(CN)_6]$ не бажаний, так як може викликати утворення розчинних форм берлінської блакиті.

3. Роданід амонію NH_4SCN утворює з катионом Fe^{3+} роданід феруму криваво-червоного кольору. Наявність катіонів Fe^{2+} не заважають ходу реакції:
 $Fe^{3+} + 3SCN = Fe(SCN)_3$

Дослід. У пробірку налийте 2-3 краплі розчину сульфату феруму(III), додайте 3-4 краплі дистильованої води, 1-2 краплі роданіду калію. Зверніть увагу на колір розчину.

Умови проведення дослідів

1. Реакція добре проходить при $pH < 3$.
2. Для повного перебігу реакції необхідно використовувати концентрований розчин NH_4SCN або $KSCN$.

Реакції катіона Mn^{2+}

Розчини солей марганцю мають блідо-рожеве забарвлення, а розбавлені розчини безбарвні.

1. Гідроксиди $NaOH$, KOH осаджують катіони Mn^{2+} з утворенням білого осаду гідроксиду марганцю(II), розчинного в кислотах, але не розчинного в лугах: $Mn^{2+} + 2OH = Mn(OH)_2$

Осад буріє на повітрі внаслідок переходу катіона Mn^{2+} в катіон Mn^{4+} , при цьому утворюється $MnO(OH)_2$.

Дослід. У пробірку налийте 2-3 краплі розчину сульфату марганцю, додайте 3-4 краплі дистильованої води, 4-5 краплі розчину луку. Утворюється осад білого кольору, який змінює колір на жовто-бурий.

Реакція проходить при $pH = 9-10$.

2. Амоніак осаджує катіони Mn^{2+} у вигляді $Mn(OH)_2$. У присутності солей амонію осадження не проходить, $Mn(OH)_2$ на відміну від $MnO(OH)_2$ розчинний в розбавленій сульфатній кислоті.

Дослід. Налийте в пробірку 2-3 краплі розчину сульфату мангану, додайте 2-4 краплі води та 3 краплі розчину амоніаку. Утворюється білий осад, розчинний у мінеральних кислотах та надлишку гідроксиду амонію.

Умови проведення дослідів

1. Реакція проходить при $pH = 9-10$
2. Присутність катіонів NH_4 сприяє розчинності осаду

3. Окислення катіона Mn^{2+} в аніон MnO_4^- .

Ця реакція має важливе значення для знаходження катіона Mn^{2+} , так як вона дозволяє знаходити його в присутності всіх других катіонів.

Дослід. Візьміть в пробірку не багато оксиду плюмбуму, додайте 5-7 крапель нітратної кислоти нагрійте. Через 1-2 хв. центрифугуйте діоксид плюмбуму, зверніть увагу на колір розчину. Якщо колір буде малиновий, то оксид плюмбуму має сліди мангану і для дослідів не придатний. Якщо колір відсутній додайте краплю розбавленого 1:10 досліджуваного на катіон Mn^{2+} розчину та перемішайте.

Умови проведення дослідів

1. Реакція повинна проходити при $pH < 2$.
2. Хлорид мангану брати не можна.
3. Аніони відновники заважають виявленню катіона Mn^{2+} тому їх необхідно видалити.
4. Нагрівання сприяє проходженню реакції.

Реакції катіона Bi^{3+}

1. Гідроліз – одна з характерних реакцій на бісмут.

Дослід. Візьміть розчин хлориду бісмуту BiCl_3 і сильно розбавте водою. При цьому випадає білий осад.



Умови проведення досліду

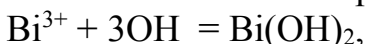
1. Реакцію гідролізу краще проводити з BiCl_3 так як BiOCl менш розчинний, ніж нітрат бісмуту.

2. Якщо використовується нітрат вісмуту, то до розчину необхідно додати 2-3 краплі хлориду амонію.

3. Солі сурми заважають проходженню реакції.

4. BiOCl не розчинний в винній кислоті.

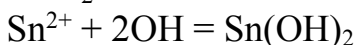
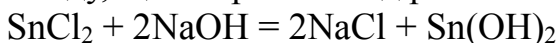
2. Гідроксиди NaOH , KOH з катіоном Bi^{3+} утворюють білий осад $\text{Bi}(\text{OH})_2$, розчинний в кислотах і не розчинний в лугах.



Дослід. В пробірку додайте 3-4 краплі розчину BiCl_3 додайте 2-3 краплі розчину луку. Утворюється білий осад.

3. Відновлення катіонів Bi^{3+} до металічного вісмуту (осад чорного кольору).

Дослід. Візьміть 3 краплі розчину SnCl_2 додайте надлишок натрій гідроксиду, щоб перший осад розчинився:



До утвореного лужного розчину додайте 2 краплі розчину солі бісмуту. Утворюється чорний осад.

Умови проведення досліду

1. Для проведення реакції беруть свіжоприготовлений розчин SnCl_2 .

2. Проходженню реакції заважають катіони аргентуму, гідраргіуму та інші.

4. Мікрокристалоскопічна реакція.

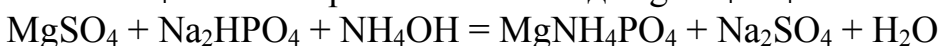
Дослід. До краплі хлороводневого розчину солі бісмуту додайте крупинку йодиду калію та хлориду рубідію чи хлориду цезію. Утворюються червоні шестигранні кристали комплексних сполук.

Реакції катіона Mg^{2+}

1. Гідроксиди NaOH , KOH з катіоном Mg^{2+} утворює білий аморфний осад гідроксиду магнію $\text{Mg}(\text{OH})_2$, розчинного в кислотах та солях амонію.

Дослід. В першу пробірку візьміть 4 краплі розчину солі магнію насиченого розчином хлориду амонію. У другу візьміть 4 краплі розчину солі магнію, додайте 4 краплі води. Потім додайте в обидві пробірки осаджувач – гідроксид амонію. Чому не випадає осад в першій пробірці, поясніть.

2. Гідрофосфат натрію Na_2HPO_4 утворює з катіоном Mg^{2+} в присутності NH_4OH та NH_4Cl білий кристалічний осад MgNH_4PO_4 :



Хлорид амонію додають, щоб не випав аморфний осад $\text{Mg}(\text{OH})_2$.

Дослід. Візьміть 3-4 краплі розчину солі магнію додайте 4-6 крапель 2н. розчину хлоридної кислоти, 3-5 крапель Na_2HPO_4 . Потім додайте до розчину по краплі 2н. розчину амоніаку, перемішайте. Спочатку амоніак нейтралізує

додану кислоти. Після закінчення реакції випаде характерний кристалічний осад $MgNH_4PO_4$.

Умови проведення дослід.

1. Реакція проходить при $pH = 8$
2. Надлишок NH_4 заважає утворенню осаду $MgNH_4PO_4$.
3. Катіони всіх аналітичних груп, крім першої, можуть заважати проходженню реакції.

3.Магнезон I чи магнезон II в лужних розчинах дає червоний колір.

Дослід. На предметне скельце помістіть 1-2 краплі досліджуваного на катіон Mg^{2+} розчин додайте 1-2 краплі лужного реактиву. Появляється синій колір. Якщо розчин має сильно кислу реакцію утворюється жовтий колір. В даному випадку необхідно додати декілька крапель лугу.

Умови проведення дослід.

1. Реакцію необхідно проводити при $pH > 10$
2. Заважає наявність солей амонію.

Реакції катіона Sb^{3+}

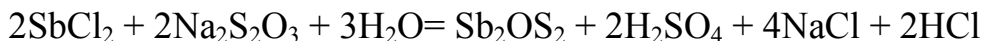
1. Гідроліз. При дії води на солі сурми вони зазнають гідролізу більше ніж солі вісмуту. $SbCl_3 + H_2O = SbOCl + 2HCl$

Дослід. Декілька крапель розчину солі сурми розбавте водою – випадає білий осад.

Умови проведення дослід.

1. pH середовища повинно бути не менше 3-4
2. Нагрівання сприяє проходженню реакції.

2. Тіосульфат натрію $Na_2S_2O_3$ утворює з катіоном Sb^{3+} при нагріванні червоний осад Sb_2OS_2 :



При наявності іонів Bi^{3+} випадає осад чорного кольору який маскує колір Sb_2OS_2 .

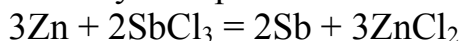
Дослід. У пробірку налейте 2-3 краплі розчину хлориду сурми(III), додайте краплю сульфатної кислоти та 5-6 крапель води, киньте кристалик тіосульфату натрію та нагрійте. Випадає червоний осад Sb_2OS_2 .

Умови проведення дослід.

1. Надлишок сульфатної кислоти розчиняє реактив з утворенням оксиду сірки(IV).
2. Наявність катіонів Cu^{2+} , Hg^{2+} та інших утворюючих важко розчинні сульфіді, заважають проходженню реакції.

3. Відновлення іона Sb^{3+} до металічної сурми. Відновити катіони Sb^{3+} до металічної сурми можливо металами, які стоять в ряду електронегативності лівіше сурми.

Дослід. На очищену наждачним папером цинкову чи алюмінієву пластинку нанести краплю підкисленого хлоридною кислотою аналізуючого розчину. Після деякого часу поверхня пластинок під розчином чорніє:



Умови проведення дослід

1. Розчин, що містить іони Sb^{3+} повинний мати кислу реакцію $pH=1-2$
2. Досліджуваний розчин не повинний містити сильних окисників.
3. Почорніння пластинки проходить через 2-3 хв.

Реакції катіона Sb^{5+}

1. Гідроліз. При розбавленні розчинів солей сурми водою утворюється білий осад, розчинний в надлишку хлоридної кислоти.

2. Гідроксиди NaOH, KOH та амоніакз катіоном Sb^{5+} утворює білий осад.

3. Метали – цинк, олово, ферум, магній – діють на катіон Sb^{5+} так, як на катіони Sb^{3+} .

4. Метилловий фіолетовий в лужно-кислому середовищі дає з катіонами Sb^{5+} фіолетове забарвлення.

Дослід. У пробірку візьміть 2-3 краплі досліджуваного розчину, 2-3 краплі хлоридної кислоти, 1-2 краплі розчину натрій нітрату. Потім додайте 3 краплі насиченого розчину сечовини і підігрійте. 2 краплі приготовленого розчину помістіть в пробірку і налейте 1мл водного розчину реагенту. При наявності Sb^{5+} розчин набуває фіолетового кольору.

Умови проведення досліду

1. Для окислення іона $Sb(III)$ додають розчин натрій нітрату.

2. Для виділення надлишку іона NO_2 додається насичений розчин сечовини.

Контрольна задача № 6

Аналіз суміші катіонів п'ятої групи

1. Якщо катіони п'ятої групи знаходяться у вигляді осаду гідроксидів, то його розчиняють в хлоридній кислоті .

2. У окремих пробах відкривають іони феруму(II) з $K_3[Fe(CN)_6]$, та іонів феруму(III) з $K_4[Fe(CN)_6]$.

3. Хлороводневий розчин нейтралізують 0,5н. розчином NaOH до утворення слабкого помутніння, яку потім розчиняють додаванням декількох крапель HCl. Розбавляють десятикратною кількістю дистильованої води, центрифугують.

4. Хлороводневий розчин нейтралізують 0,5н. розчином NaOH до утворення слабкого помутніння, яку потім розчиняють додаванням декількох крапель HCl. Розбавляють десятикратною кількістю дистильованої води, центрифугують. Осад (I) $SbOCl$, $BiOCl$ обробляють в пробірці винною кислотою, центрифугують.

5. Центрифугат (I) Fe^{3+} , Fe^{2+} , Mg^{2+} , Mn^{2+} – всі катіони осаджують NaOH, додають H_2O_2 , нагрівають, центрифугують.

6. Осад (II) $BiOCl$ промивають водою, розчиняють в HNO_3 і відкривають Bi^{3+} характерною реакцією.

7. Центрифугат (II) з даного $C_4H_4O_6H(SbO)$ розчину відкривають сурму(III) чи сурму(V) характерними реакціями.

8. Осад (III) $Fe(OH)_3$, MnO_2 , $Mg(OH)_2$, обробляють розчином NH_4Cl .

9. Центрифугат (III) $MgCl_2$

а) Na_2HPO_4 ,

б)магнезон I.

10.Осад (IV) $Fe(OH)_3$, MnO_2 розчиняють в розбавленій HNO_3 .

11. Центрифугат (IV) Fe^{3+} , Fe^{2+} відкривають з $KSCN$.

12.Осад (V): MnO_2 розчиняють в HCl і відкривають з $(NH_4)_2S_2O_8$

Контрольні питання:

1. Чи можна використати для відділення катіонів п'ятої аналітичної групи гідроксид натрію?
2. Використання процесів гідролізу в аналізі катіонів п'ятої аналітичної групи.
3. Які характерні реакції можна використати для виявлення катіонів п'ятої аналітичної групи у попередніх пробах?
4. Запропонувати характерні реакції катіонів п'ятої аналітичної групи для проведення дробного аналізу суміші цих катіонів.
5. Для виявлення яких катіонів п'ятої аналітичної групи використовуються окисно-відновні реакції?
6. Напишіть реакції, які дозволяють розрізнити катіони п'ятої аналітичної групи з різним ступенем окислення.
7. Як можна відрізнити катіони стибію від катіонів арсену?

Завдання для самостійної роботи

1. Виведіть формули для визначення $[H^+]$ і рН ацетатного буферного розчину. Виведіть формули для визначення $[H^+]$ і рН амонійного буферного розчину. Поясніть механізм дії амонійного буферного розчину при взаємодії його компонентів із HCl і NaOH.
2. Поясніть механізм дії ацетатного буферного розчину при взаємодії його компонентів із HCl і NaOH.
3. Чи зміниться рН буферного розчину від розведення його водою в 10 раз?
4. Визначте ступінь гідролізу та рН 0,005н KCN, $K_{H\text{CN}} = 4,9 \cdot 10^{-10}$

Література для підготовки

1. Аналітична хімія: Якісний та кількісний аналіз : навчальний конспект лекцій / В.В. Болотов, О.М. Свечнікова, М.Ю. Голік та ін.; за ред. Проф. В.В. Болотова. – Вінниця : Нова Книга, 2011. – 424с.
(Режим доступу: https://books.google.com.ua/books?id=OD7zCQAAQBAJ&printsec=frontcover&hl=ru&source=gbs_ge_summary_r&cad=0#v=onepage&q&f=false)
2. Аналітична хімія. Якісний та кількісний аналіз : Навч. Посіб. / В. Малишев, А. Габ, Д. Шахнін . – В-во Університет "Україна", 2018. – 212 с.
3. Аналітична хімія. Задачі та вправи / М. Більченко, Р. Пшеничний. – В-во Університетська книга, 2015. – 205 с.
4. Сегеда А.С., Лабораторний практикум з аналітичної хімії. Якісний і кількісний аналіз: Навч. посіб. / А.С. Сегеда – К.: ЦУЛ, Фітосоціоцентр, 2004. – 280 с.
5. Слюсарська Т.В. Аналітична хімія. Якісний аналіз. Навч. пос. – Х.: ХДПУ, 2004. – 184с.
6. Аналітична хімія та аналіз харчової продукції / Р. Слободнюк, А. Горальчук. – В-во Кондор, 2018. – 336с.
7. Аналітична хімія. Якісний аналіз : навч. посіб. / Г. Зайцева, Т. Рева, О. Чихало. – В-во Медицина, 2017. – 280 с.
8. Сегеда А.С., Галаган Р.Л. Збірник задач і вправ з аналітичної хімії. Якісний аналіз. – К. : ЦУЛ, Фітосоціоцентр, 2002. – 429 с.

Лабораторна робота № 7

Тема: ГІДРОЛІЗ СОЛЕЙ.

РЕАКЦІЇ І ХІД АНАЛІЗУ СУМІШІ ШОСТОЇ АНАЛІТИЧНОЇ ГРУПИ КАТІОНІВ

Мета: систематизувати та поглибити знання методів хімічного аналізу, сформувати навички аналізу суміші першої, другої та третьої аналітичних груп катіонів, сформувати чітке уявлення про послідовність дій з визначення суміші катіонів, набути навички роботи з лабораторним обладнанням, приладами; оволодіти методикою експериментальних досліджень суміші катіонів

Теоретична частина.

1. Дія групового реактиву і якісний аналіз катіонів шостої аналітичної групи.
2. Аналіз суміші катіонів шостої групи.
3. Гідроліз солей.
4. Розрахунок концентрації гідроген-іонів у водних розчинах солей.

Практична частина

Обладнання та реактиви: центрифуга, баня водяна, термометр лабораторний, фільтри паперові, набір пробірок скляних хімічних, піпетки, градуйовані на 10 мл, склянки скляні лабораторні з носиком на 100 і 250 мл, лійки скляні, лакмусовий папір; необхідні реактиви.

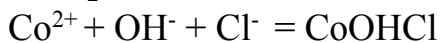
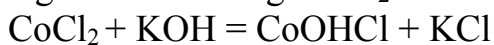
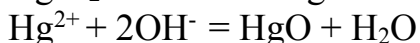
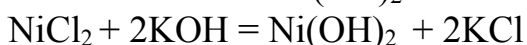
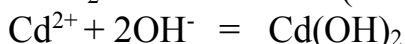
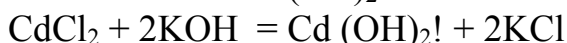
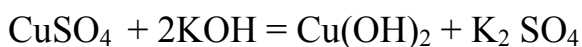
Реакції і хід аналізу суміші шостої аналітичної групи катіонів

Тема: Реакція і хід аналізу суміші катіонів групи гідроксидів, розчинних в надлишку розчину амоніаку (шоста аналітична група катіонів)

До шостої аналітичної групи належать катіони Cu^{2+} , Hg^{2+} , Cd^{2+} , Co^{2+} , Ni^{2+} . Хоча елементи їх розташовані в різних групах періодичної системи Д. І. Менделєєва – мідь в першій, кадмій і ртуть у другій, кобальт і нікель у восьмий, всі ці катіони характеризуються здатністю до комплексоутворення. Їх гідроксиди розчиняються в надлишку амоніаку з утворенням амінокомплексів різного складу.

Груповим реагентом на катіони шостої групи є NH_4OH – гідроксид амонію в надлишку. Розчини солей міді, кобальту і нікелю пофарбовані, кадмію та ртуті (II) безбарвні.

Гідроксиди KOH і NaOH з розчинами, що містять катіони Cu^{2+} , Cd^{2+} , Ni^{2+} , утворюють аморфні осади гідроксидів, з катіонами Hg^{2+} – оксиди, з катіонами Co^{2+} – основні солі:

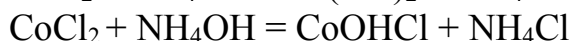
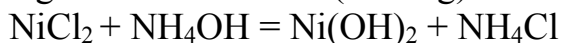
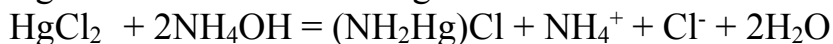
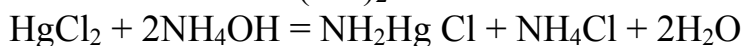
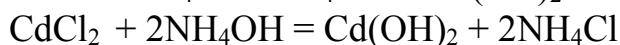
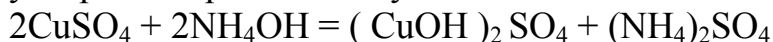


Усі ці осади розчиняються в кислотах (HCl , HNO_3 і H_2SO_4) і в надлишку амоніаку, крім сполук ртуті (II), які розчиняються в 25-% розчині амоніаку лише при додаванні солей амонію.

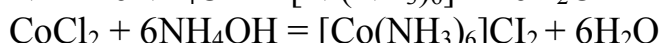
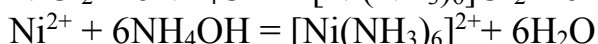
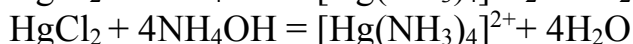
Дослід. У 5 пробірок налейте по 3 краплі розчину відповідної солі, додайте по 3 краплі розчину лугу і перемішайте скляною паличкою. Зверніть увагу на

характер і колір осаду. Потім додайте в кожен пробірку по 8 крапель хлороводневої кислоти, перемішайте скляною паличкою, зверніть увагу на колір і розчинність осадів.

Розчин амоніаку (не в надлишку) взаємодіє з катіонами шостої групи з утворенням різних сполук:



Концентрований розчин амоніаку в надлишку дає розчинні комплексні солі:



Утворення амоніаку ртуті (II) та кобальту відбувається при нагріванні і додаванні до суміші солей хлориду амонію NH_4Cl (надлишок катіона NH_4^+ зміщує реакцію вправо).

Розчини амоніакатів досить стійкі, за винятком амоніаку кобальту, який поступово (під впливом кисню) переходить в амоніакати кобальту (III), що має вишнево-червоний колір. У присутності окисників реакція протікає миттєво.

Дослід. Візьміть 5 пробірок, внесіть в кожен з них по 3 краплі розчину солей міді (II), ртуті (II), кадмію, нікеля і кобальту, додайте спочатку по 3 краплі 25-% розчину амоніаку, перемішайте скляною паличкою. Зверніть увагу на колір осаду, потім додайте в кожен пробірку по 6 крапель концентрованого розчину амоніаку, знову перемішайте скляною паличкою, крім того, додайте в розчини, що містять катіони Hg^{2+} і Co^{2+} , кілька кристалів хлориду амонію NH_4Cl . Порівняйте колір осадів з забарвленням розчинів комплексних солей.

Сірководень з нейтральних розчинів осаджує всі катіони шостої аналітичної групи у вигляді сульфідів. Сульфіди міді (II), ртуті (II), нікеля і кобальту чорного кольору, сульфід кадмію жовтого кольору.

Сульфід кобальту та сульфід нікелю в кислих розчинах в осад не випадають. Сульфід кадмію випадає в осад тільки в слабо кислому (краще оцтовокислому) середовищі, а сульфід міді (II) тільки у присутності хлоридної і сульфатної кислот, але розчиняється при нагріванні в розбавлених кислотах, але розчиняється при нагріванні з розведеною азотною кислотою. Сульфід ртуті (II) не розчиняється у розведених кислотах, але розчиняється при нагріванні в концентрованій азотній кислоті і царській горілці. **(Сірководень H_2S отруйний! Працювати у витяжній шафі.)**

Дослід. Візьміть 5 пробірок і в кожен налейте по 3-4 краплі розчину солей міді (II), ртуті (II), кадмію, нікелю і кобальту і додайте по 6-8 крапель кислоти і внесіть їх в пробірку, ретельно перемішайте скляною паличкою.

Реакції катіона Cu^{2+}

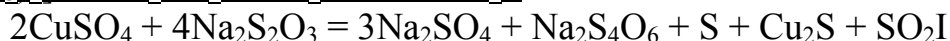
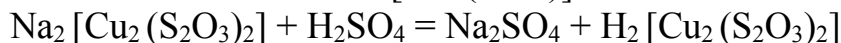
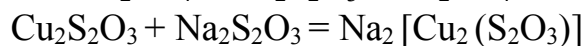
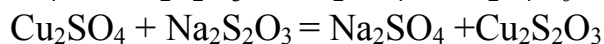
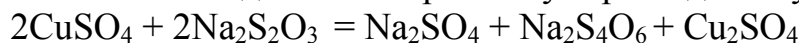
1. Водний розчин амоніаку, узятий в надлишку, дає амоніакати міді, що має синьо-фіолетове забарвлення:



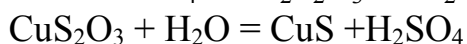
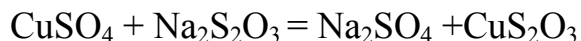
Дослід. У фарфорову чашку помістіть 4-5 крапель розчину солі міді, обережно випаруйте насухо на асбестовій сітці, охолодіть і на периферичну частину плями нанесіть краплю концентрованого розчину амоніаку. Поява інтенсивного синьо-фіолетового забарвлення говорить про присутність катіона Cu^{2+} . Цю реакцію зручно використовувати для відкриття катіона Cu^{2+} у присутності катіонів всіх груп.

2. Тіосульфат натрію $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$, доданий до підкисленого розчину солі міді, знебарвлює розчин, так як утворюється комплексна сіль. При нагріванні отриманого розчину утворюється темно-бурий осад сульфід міді Cu_2S .

Реакція катіона Cu^{2+} може протікати з тіосульфатами натрію з утворенням різних продуктів залежно від кількості реагенту. При надлишку:



При еквівалентних співвідношеннях і нестачі реагенту:

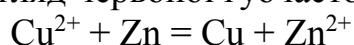


Дослід. Налийте в пробірку 2-3 краплі розчину сульфату міді, додайте 4-5 краплі води, 2-3 краплі розчину сульфатної кислоти і киньте 2-3 кристалики тіосульфату натрію $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$. Перемішайте скляною паличкою і нагрійте. Прослідкуйте темно-бурий осад сульфід міді (I) і сірки.

Ця реакція може бути використана для відділення катіона Cu^{2+} від катіона Cd^{2+} (катіон Cd^{2+} тіосульфатом натрію не осідають) і для відділення катіона Cu^{2+} від катіона Hg^{2+} . Сульфід міді CuS розчиняється в розведеною азотною кислотою, сульфід ртуті HgS не розчиняється. При додаванні до розчину солі міді тіосульфату натрію в надлишку суміш спочатку знебарвлюється внаслідок утворення комплексної солі, яка при нагріванні розкладається з утворенням сульфід міді CuS і сірки.

Азотна кислота має бути відсутня, вона окислює тіосульфат натрію до Na_2SO_4 і S .

Металічний алюміній, залізо і цинк відновлюють катіон Cu^{2+} до вільного металу, що має вигляд червоної губчастої маси:



Дослід. На знежирену і спустошену металеву пластинку (алюмінієву, залізну або цинкову) нанести краплю розчину солі міді, підкисленого сірчаною кислотою. Через деякий час з'являється червонувата пляма міді.

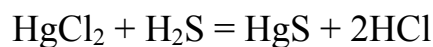
Умови проведення досліду

1. Реакцію слід проводити в кислому середовищі ($\text{pH} = 1-2$).

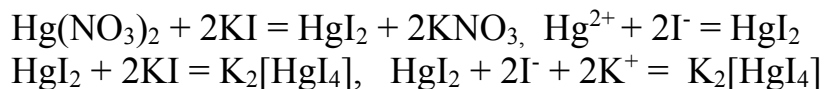
2. У присутності азотної кислоти осадження міді не відбувається.

Реакції катіона Hg²⁺
(Солі ртуті отруйні!)

1. Сірководень і тиосульфат натрію Na₂S₂O₃ в кислому середовищі з солями ртуті (II) при нагріванні дають чорний осад сульфід ртуті (II) HgS, нерозчинний в розведеній азотній кислоті:



Йодид калію утворює з катіонами Hg²⁺ червоний осад йодиду ртуті HgI₂, розчинний у надлишку реагенту:



Дослід. А) У пробірку налейте 4-5 краплі розчину нітрату ртуті (II) Hg(NO₃)₂ і обережно опустіть паличку, змочену розчином йодиду калію KI. Біля палички утворюється яскраво-червоне кільце йодиду ртуті, яке швидко зникає.

Б) На смужку фільтрувального паперу нанесіть одну краплю розведеного розчину йодиду калію. Потім візьміть капілярною піпеткою розчин йодиду калію. Потім візьміть капілярною піпеткою розчин солі ртуті (II), торкніться обережно центру плями і потримайте 5-6 сек. Утворюється червона пляма.

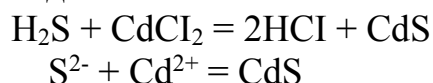
Цими реакціями можна визначити катіон Hg²⁺ у присутності катіонів всіх аналітичних груп, крім катіонів Ag⁺ і Pb⁺, які попередньо видаляють з аналізованого розчину, додаючи в суміш розчинів хлориду калію і сульфід калію.

Умови проведення досліду

1. Реакція протікає при pH < 6.
2. Надлишок йодиду калію призводить до розчинення осаду.
3. Катіони Ag⁺ і Pb⁺ і ін, які утворюють з KI осади, заважають проведенню реакції, тому їх попередньо необхідно видалити.

Реакції катіона Cd²⁺

1. Сірководень в оцтовокислому середовищі з катіоном Cd²⁺ дає жовтий осад сульфід кадмію:



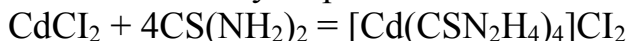
Так як відкриттю катіона Cd²⁺ заважають інші катіони шостої групи, то реакцію проводять наступним чином.

Дослід. У пробірку візьміть 3-4 краплі розчину, що містить катіони Cd²⁺, додайте 6 крапель сульфатної кислоти і 2-3 кристалики Na₂S₂O₃ і нагрівайте на водяній бані 2-3 хв. При цьому сульфід ртуті HgS і сульфід міді Cu₂S випадають в осад. У розчині залишаються катіони Cd²⁺, Co²⁺, Ni²⁺. Осад відокремте. В іншу пробірку налейте 5-6 крапель сірководневої води і додайте 2-3 краплі фільтрату.

За наявності катіона Cd²⁺ тут же випадає жовтий осад сульфід кадмію CdS. Перевірте його розчинність в соляній і оцтовій кислотах.

Умови проведення досліду

1. Реакцію утворення сульфїду кадмію проводять у оцтовокислому середовищі.
2. Окислювачі заважають здійсненню реакції.
3. Тіосечовина утворює з солями кадмію легкокорозчинні комплексні солі:



Комплексні солі кадмію легко розкладаються сірководнем навіть при надлишку тіосечовини. Комплекси інших катіонів стійкі.

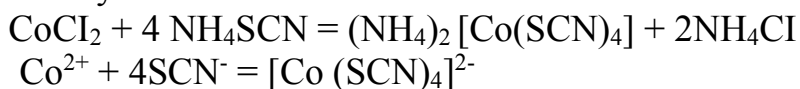
Дослід. У пробірку налейте 3-4 краплі солі кадмію, додайте 3-4 кристалики тіосечовини, перемішайте паличкою, дайте постояти 2-3 хв і потім додайте 5-6 крапель свіжоприготовленої сірководневої води.

У присутності катіона Cd^{2+} випадає жовто-оранжевий осад. Ця реакція дозволяє відкривати іони Cd^{2+} у присутності іонів Cu^{2+} , котрі дають міцні тіосечовинні комплекси.

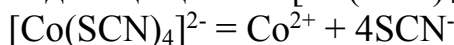
Реакції катіонів Co^{2+}

Катіони Co^{2+} мають у водних розчинах рожево-фіолетове забарвлення.

1. Роданід амонію (або калію) NH_4SCN (KSCN) утворює з катіоном Co^{2+} комплексну сіль:



Тетрародано - (II) кобальтат амонію $(\text{NH}_4)_2[\text{Co}(\text{SCN})_4]$ має красиве синьо – блакитне забарвлення; іон $[\text{Co}(\text{SCN})_4]^{2-}$ нестійкий і легко розпадається у водних розчинах. Але якщо до розчину додати аміловий спирт і розколоти, то це комплексне сполука переходить в суміш розчинників і забарвлює спиртовий шар в синій колір. При проведенні даної реакції необхідно мати на увазі, що для зменшення дисоціації іона $[\text{Co}(\text{SCN})_4]^{2-}$ слід ввести надлишок іонів SCN^-



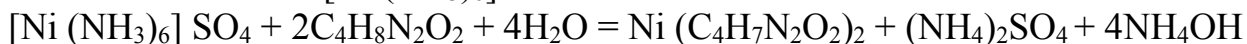
Дослід. У пробірку налейте 2-3 краплі розчину солі кобальту (II) додайте 8-10 крапель суміші ефіру з аміловим спиртом і збовтайте. Фарбування верхнього шару в яскраво-синій колір – ознака присутності катіона Co^{2+} .

Відкриттю катіона Co^{2+} може заважати присутність катіонів Cu^{2+} , Fe^{3+} , Bi^{3+} .

Реакції катіона Ni^{2+}

У водних розчинах солі нікелю мають зелене забарвлення.

Диметилгліоксим (реактив Чугаєва) в аміачному середовищі дає з катіоном Ni^{2+} осад внутрішньоконкомплексної солі:



Дослід. У пробірку внесіть 4 краплі солі нікелю, добавте 1-2 краплі розчину перекису водню і 5-6 крапель концентрованого розчину амоніаку; осад якщо не розтвор, відфільтруйте.

Одну краплю фільтрату помістіть на порцелянову платівку і додайте краплю диметилгліоксиму. Якщо присутній катіон Ni^{2+} , то розчин забарвлюється в інтенсивний рожевий колір, а потім утворюється червоний осад.

Умови проведення досліду

1. Реакція протікає при $\text{pH} = 6-9$ (аміачне середовище).
2. За наявності Fe^{2+} його попередньо окислюють перекисом водню до Fe^{3+} .

Контрольні питання:

1. Чому при дії натрію тіосульфату осаджуються тільки у вигляді сульфідів катіони меркурію та купруму?

2. Особливості дії групового реагенту на суміш катіонів шостої аналітичної групи.
3. Використання реакцій комплексоутворення в ході аналізу суміші катіонів шостої аналітичної групи.
4. Умови руйнування комплексних сполук.
5. В чому розчиняються сульфід кобальту, нікелю, купруму та ртуті.
6. Використання органічних реактивів для виявлення катіонів шостої аналітичної групи.
7. Що називають хромофорними та ауксохромними групами?
8. В чому полягає перевага органічних реактивів перед неорганічними реактивами?
9. Як виявити катіони ртуті(II) та кобальту у суміші?

Завдання для самостійної роботи

1. Написати рівняння реакцій гідролізу солей калій карбонат, натрій сульфід, алюміній хлорид, свинець ацетат, купрум(II) хлорид.
2. Обчислити рН у 0,01 М водних розчинах таких речовин:

1) HNO ₃ ;	4) NaHSO ₃ ;	7) Na ₂ CO ₃ ;	10) NaHCO ₃ ;
2) NH ₂ OH·H ₂ O;	5) CH ₃ COOK;	8) Na ₃ PO ₄ ;	11) NaOH;
3) NaHS;	6) K ₂ S;	9) HCOOH;	12) [NH ₃ OH]Cl.

Література для підготовки

1. Аналітична хімія: Якісний та кількісний аналіз : навчальний конспект лекцій / В.В. Болотов, О.М. Свечнікова, М.Ю. Голік та ін.; за ред. Проф. В.В. Болотова. – Вінниця : Нова Книга, 2011. – 424с.
(Режим доступу: https://books.google.com.ua/books?id=OD7zCQAAQBAJ&printsec=frontcover&hl=ru&source=gbs_ge_summary_r&cad=0#v=onepage&q&f=false)
2. Аналітична хімія. Якісний та кількісний аналіз : Навч. Посіб. / В. Малишев, А. Габ, Д. Шахнін . – В-во Університет "Україна", 2018. – 212 с.
3. Аналітична хімія. Задачі та вправи / М. Більченко, Р. Пшеничний. – В-во Університетська книга, 2015. – 205 с.
4. Сегеда А.С., Лабораторний практикум з аналітичної хімії. Якісний і кількісний аналіз: Навч. посіб. / А.С. Сегеда – К.: ЦУЛ, Фітосоціоцентр, 2004. – 280 с.
5. Слюсарська Т.В. Аналітична хімія. Якісний аналіз. Навч. пос. – Х.: ХДПУ, 2004. – 184с.
6. Аналітична хімія та аналіз харчової продукції / Р. Слободнюк, А. Горальчук. – В-во Кондор, 2018. – 336с.
7. Аналітична хімія. Якісний аналіз : навч. посіб. / Г. Зайцева, Т. Рева, О. Чихало. – В-во Медицина, 2017. – 280 с.
8. Сегеда А.С., Галаган Р.Л. Збірник задач і вправ з аналітичної хімії. Якісний аналіз. – К. : ЦУЛ, Фітосоціоцентр, 2002. – 429 с.

Лабораторне заняття № 8

АНАЛІЗ СУМІШІ КАТІОНІВ ЧЕТВЕРТОЇ, П'ЯТОЇ ТА ШОСТОЇ АНАЛІТИЧНОЇ ГРУПИ

Мета: систематизувати та поглибити знання методів хімічного аналізу, сформувати навички аналізу суміші четвертої, п'ятої та шостої аналітичних груп катіонів, сформувати чітке уявлення про послідовність дій з визначення

суміші катіонів, набути навички роботи з лабораторним обладнанням, приладами; оволодіти методикою експериментальних досліджень суміші катіонів.

Обладнання та реактиви: центрифуга, баня водяна, термометр лабораторний, фільтри паперові, набір пробірок скляних хімічних, піпетки, градуйовані на 10 мл, склянки скляні лабораторні з носиком на 100 і 250 мл, лійки скляні, лакмусовий папір; необхідні реактиви.

Теоретична частина

1. Динамічна рівновага у гетерогенній системі.
2. Правило добутку розчинності, його фізичний зміст і значення у практиці хімічного аналізу.
3. Обчислення добутку розчинності і розчинності важкорозчинних електролітів.
4. Вплив однойменних іонів на розчинність електролітів.
5. Сольовий ефект. Дробне осадження.
6. Умови утворення та розчинення осадів.
7. Умови перебігу реакцій обміну.
8. Методи розділення та концентрування. Утворення і розчинення осадів в аналізі.

Контрольна задача № 8

Аналіз суміші катіонів четвертої, п'ятої і шостої груп

Хід аналізу дробним методом

При дослідженні суміші катіонів четвертої, п'ятої і шостої аналітичних груп застосовують дробний хід аналізу, так як кожен з них може бути виявлений з окремих проб в присутності інших катіонів.

Катіон можна відкрити розчином в кислому середовищі чи α -, -дипіридиллом. На полоску фільтрувального паперу помістіть 1-2 краплі аналізованого розчину, 1-2 краплі 0,1 розчину хлоридної кислоти і 1-2 краплі α -, -дипіридилу. При наявності папір зафарбовується в червоний колір.

Катіон можна виявити дією гексоціано-(II) ферату калію

Катіон відкривають реакцією з алізарином чи за допомогою алюмініона.

а) На полоску фільтрувального паперу помістити 1-2 краплі розчину гексоціано-(II) ферату калію, злегка підсушити в потоці теплого повітря (над горілкою) і додайте 1-2 краплі досліджуваного розчину. Потім додайте 1-2 краплі 0,1% розчину алізарину і обробіть папір парами амоніаку. Пляма на папері зафарбовується в фіолетовий колір, його змочують краплею 1 н. розчину оцтової кислоти і висушують. При наявності з'являється червоне коло.

б) В пробірку візьміть 3-4 краплі аналізованого розчину, додайте 3-4 краплі 2 н. розчину оцтової кислоти і 2-4 краплі 0,1% розчину алюмініону. Пробірку помістіть в водяну баню, нагрійте, добре перемішайте і додайте по краплях 2н. розчину амоніаку, а потім внесіть 2-3 краплі 2н. розчину карбонату амонію. При наявності катіона розчин зафарбовується в червоний колір або з'являється осад.

Катіон відкривають окисненням їх до Cr. В пробірку помістіть 3-4 краплі досліджуваного розчину, долийте 5-7 крапель 2н. розчину гідроксиду калію і 3-4 краплі 3% розчину перекису водню і нагрійте на водяній бані, пока зелений колір не перетвориться на жовтий.

Половину розчину перенесіть в другу пробірку, охолодіть, додайте 2н. розчину азотної кислоти до кислої реакції на лакмус, знову додайте 2 краплі пероксиду водню ізоамілового спирту або ефіру і розколотіть. Утворення синього кільця на поверхні суміші говорить про наявність катіонів .

Катіон відкривають завдяки дитизону. В фарфорову чашку налийте 2-3 краплі досліджуваного розчину, 1 мл суміші (0,5 мл 2 н. розчину оцтової кислоти і 0,5 мл 2н. розчину ацетату натрію), 4-5 крапель 1н. розчину дитизону в хлороформі або чотирьох хлористому вуглеці, знову перемішайте. При наявності катіону шар розчинювача має червоний колір.

Катіон визначають реакцією окислення до іону .

Катіон зручно відкривати за допомогою магнезону (I) чи магнезону (II), а також мікрокристалічною реакцією гідрофосфату натрію . При визначенні катіону, магнезоном(I) чи магнезоном (II), роблять наступним чином: на предметне скло нанесіть 2-3 краплі аналізованого реактиву і одну краплю реактиву. При наявності катіону з'являється осад чи посиніння розчину. Якщо суміш зафарбовується в жовтий колір, то слід додати 2-3 краплі 2н. розчину гідроксиду натрію.

Визначення I. До 2-3 крапель розчину додайте 10 крапель води, перемішайте і спостерігайте продукти реакції гідролізу. Утворення осаду вказує на наявність іонів I.

Визначення Sn в присутності проводять як описано вище.

Визначення катіонів. При відсутності в розчині іонів катіон легко відкривається свіжо приготованим розчином хлориду олова в лужному середовищі. В присутності іонів катіон визначають так: в пробірку помістити 6 крапель аналізованого розчину, додайте 5-7 крапель 2н. розчину сульфатної кислоти, вкиньте 2-3 кристали тіосульфату натрію, нагрійте на водяній бані 4-5 хв. Осад обробіть 10 краплями розбавленої азотної кислоти і знову центрифугуйте. В центрифугузі визначіть катіон будь-якою частковою реакцією.

Катіон легко визначається крапельним методом на фільтрувальному папері концентрованим розчином роданіду амонію SCN.

Катіон можна визначити реакцією Чугуєва.

Відкриття катіону . В пробірку налийте 2-3 краплі досліджуваного розчину, додайте 3-4 краплі 2н. розчину сульфатної кислоти, додайте 1-2 кристалика тіосульфату натрію, потримайте 5 хв на киплячій водяній бані і відцентрифугуйте. Потім на смужку фільтрувального паперу нанесіть 2-3 краплі центрифугату і тримайте над склянкою з сірководневою водою. Поява жовтого кольору говорить про наявність катіону .

Катіон відкривають дією розчину амоніаку.

Катіон можна визначити реакцією з йодидом калію KI чи з хлоридом олова Sn в присутності аніліну .

Хід аналізу систематичним методом

Перед тим як приступити до аналізу, необхідно звернути увагу на колір розчину і на характер осаду, так як це дає можливість правильно вирішити питання про наявність того чи іншого катіону.

1. Попередньо із окремих порцій відкривають катіони, і іон .
2. Якщо аналізований розчин включає осад, то розчин розмішайте, візьміть 35-40 крапель суміші в конічну пробірку, додайте 8 крапель 2н. розчину азотної кислоти, перемішайте склянкою паличкою і нагрійте 4-5 хв.

На водяній бані. Якщо осад не чорного кольору, то його відфільтруйте, промийте на фільтрі чи в пробірці розбавленою азотною кислотою, а потім внесіть на фільтр декілька крапель сірководневої води. При наявності іонів осад зафарбовується в помаранчево-червоний колір.

Якщо після нагрівання осад стає чорним чи темно-сірим, то можна передбачити, що наявні, відновлені вісмут та ртуть. Тоді осад перенесіть в фарфорову чашку, розчиніть в 4-6 краплях концентрованої азотної кислоти, розбавте 5-7 краплями дистильованої води і відкрийте іони.

В тому випадку, коли осад розчиниться повністю в розбавленій азотній кислоті, переходять до відділення четвертої групи катіонів без попередніх досліджень.

До розчину, що містить суміш катіонів четвертої, п'ятої і шостої груп, додайте те по краплях розчин гідроксиду натрію до лужної реакції (рН 9-10), 5-6 крапель пероксиду водню. Потім прилийте ще невеликий надлишок розчину гідроксиду натрію (рН 10-12), нагрійте на водяній бані 2-3 хв. І центрифугуйте (фільтруйте). При цьому в осаді (I) залишаються катіони п'ятої і шостої груп у вигляді гідроксидів, а катіони четвертої групи переходять в розчин (центрифугат чи фільтрат).

4. Для розділення катіонів п'ятої і шостої груп осад(I), що залишився після відділення катіонів четвертої групи розчиняють в азотній кислоті. Потім нагрівають, додають в надлишку 25% розчин амоніаку і декілька кристалів нітрату амонію, перемішують скляною паличкою, знову нагрівають на водяній бані і центрифугують (фільтрують). В осаді (II) залишаються гідроксиди катіонів п'ятої групи. З цим осадом вчиняють як було вказано в таблиці 23.

5. Центрифугат, що містить катіони четвертої групи, нейтралізують хлороводневою кислотою (рН 3-4) і аналізують.

6. Центрифугат(II), що містить суміш катіонів шостої групи в вигляді амоніакатів і катіонів магнію, ділять на дві частини. В окремій пробі катіон магнію. Розчин, що залишився нейтралізують хлоридною кислотою до рН 3-4 і визначають катіони шостої групи, як описано.

Аналіз суміші катіонів четвертої, п'ятої і шостої груп можливо також провести способом колоночної іонообмінної хроматографії.

Схема систематичного ходу аналізу катіонів четвертої, п'ятої та шостої аналітичних груп

1. Відкривають з окремих проб.
2. До суміші катіонів четвертої -шостої груп додають NaOH до лужної реакції (рН 10-12) розчину і центрифугують.
3. Осад(I) гідроксидів катіонів п'ятої і шостої груп розчиняють в HN при нагріванні, додають розчин NaOH і NCl, перемішують, нагрівають і центрифугують.
4. Центрифугат (I) Cr As, Zn Al Sn нейтралізують хлороводневою кислотою (рН 5-6) і роблять, як вказано в таблиці 21.
5. Осад(II) гідроксидів катіонів п'ятої групи. З цим осадом, працюють, як вказано в таблиці 23.
6. Центрифугат(II): суміш катіонів шостої групи у вигляді амоніакатів, відкривають із окремої проби. Розчин, що залишився, нейтралізують HCl до рН 3-4, визначають катіони шостої групи.

Завдання для самостійної роботи

1. Виберіть декілька оксидаторів, за допомогою яких можна окислити хром(III) до хромат- і дихромат-іонів.
2. У якому середовищі відбувається оксидація хрому(III) у хромат-іон при взаємодії його із водню пероксидом та з калію перманганатом?
3. Чи будуть катіони стануму(II) оксидуватися калію перманганатом?
4. За допомогою якої реакції можна виявити арсен у присутності всіх катіонів четвертої групи?
5. Виберіть оксидатор, зазначте середовище і складіть рівняння реакції оксидації катіону мангану(II) до іонів марганцевої кислоти.
6. З якою метою додають аргентуму нітрат при оксидації катіону мангану амонію персульфатом?
7. Яким чином можна розділити суміш катіонів феруму(III), мангану(II) і магнію? Написати рівняння реакцій.

Література для підготовки

1. Аналітична хімія: Якісний та кількісний аналіз : навчальний конспект лекцій / В.В. Болотов, О.М. Свечнікова, М.Ю. Голік та ін.; за ред. Проф. В.В. Болотова. – Вінниця : Нова Книга, 2011. – 424с.
(Режим доступу: https://books.google.com.ua/books?id=OD7zCQAAQBAJ&printsec=frontcover&hl=ru&source=gbs_ge_summary_r&cad=0#v=onepage&q&f=false)
2. Аналітична хімія. Якісний та кількісний аналіз : Навч. Посіб. / В. Малишев, А. Габ, Д. Шахнін . – В-во Університет "Україна", 2018. – 212 с.
3. Аналітична хімія. Задачі та вправи / М. Більченко, Р. Пшеничний. – В-во Університетська книга, 2015. – 205 с.
4. Сегеда А.С., Лабораторний практикум з аналітичної хімії. Якісний і кількісний аналіз: Навч. посіб. / А.С. Сегеда – К.: ЦУЛ, Фітосоціоцентр, 2004. – 280 с.
5. Слюсарська Т.В. Аналітична хімія. Якісний аналіз. Навч. пос. – Х.: ХДПУ, 2004. – 184с.
6. Аналітична хімія та аналіз харчової продукції / Р. Слободнюк, А. Горальчук. – В-во Кондор, 2018. – 336с.
7. Аналітична хімія. Якісний аналіз : навч. посіб. / Г. Зайцева, Т. Рева, О. Чихало. – В-во Медицина, 2017. – 280 с.
8. Сегеда А.С., Галаган Р.Л. Збірник задач і вправ з аналітичної хімії. Якісний аналіз. – К. : ЦУЛ, Фітосоціоцентр, 2002. – 429 с.

Лабораторна робота № 9

АНАЛІЗ СУМІШІ КАТІОНІВ ПЕРШОЇ, ДРУГОЇ, ТРЕТЬОЇ ЧЕТВЕРТОЇ, П'ЯТОЇ ТА ШОСТОЇ АНАЛІТИЧНОЇ ГРУПИ (Контрольна задача)

Мета: систематизувати та поглибити знання методів хімічного аналізу, сформувати навички аналізу суміші першої, другої, третьої, четвертої, п'ятої та шостої аналітичних груп катіонів, сформувати чітке уявлення про послідовність дій з визначення суміші катіонів, набути навички роботи з лабораторним обладнанням, приладами; оволодіти методикою експериментальних досліджень суміші катіонів.

Обладнання та реактиви: центрифуга, баня водяна, термометр лабораторний, фільтри паперові, набір пробірок скляних хімічних, піпетки,

градуйовані на 10 мл, склянки скляні лабораторні з носиком на 100 і 250 мл, лійки скляні, лакмусовий папір; необхідні реактиви.

Теоретична частина

1. Хід аналізу суміші першої, другої, третьої, четвертої, п'ятої та шостої аналітичних груп катіонів.
2. Методи розділення та концентрування. Утворення і розчинення осадів в аналізі.

Попередні дослідження. При аналізі суміші катіонів всіх аналітичних груп необхідно звернути увагу на забарвлення і реакцію розчину. Відсутність забарвлення дає можливість припустити, що в розчині немає іонів Cr^{3+} , Fe^{3+} , Cu^{2+} , Co^{2+} , Ni^{2+} . Нейтральна реакція розчину свідчить, що катіони Sn^{2+} , Sn^{4+} , Bi^{3+} , Hg^{2+} відсутні. Потім в окремих пробах розчину проводять реакції з сульфатною і хлоридною кислотами, а також з хлоридом олова. Якщо при додаванні до окремої порції досліджуваного розчину сульфатної кислоти осад не утвориться, то в розчині відсутні катіони Pb^{2+} , Sr^{2+} , Ba^{2+} і катіон Ca^{2+} . Якщо осад не утворився при пробі з хлоридною кислотою, то можна зробити висновок, що катіони Ag^+ , Hg^{2+} і можливо катіона Pb^{2+} відсутні. Якщо при додаванні до окремої порції розчину гідроксиду натрію і хлориду олова SnCl_2 не з'являється чорний осад, то це свідчить, що катіони Bi^{3+} , Hg^{2+} , $[\text{Hg}_2]^{2+}$ відсутні. Досліджуваний розчин може бути з осадом і без нього. Аналіз суміші катіонів всіх шести груп можна проводити з відокремленням осаду або без відокремлення осаду.

Аналіз суміші катіонів всіх шести груп з відокремленням осаду

Відокремте осад і аналізуйте окремо осад і розчин. Для цього візьміть 2-3 мл отриманої для дослідження суміші (частину аналізуючого продукту залиште для повторення досліду), осад попередньо перемішайте та відцентрифугуйте (відфільтруйте).

Виявлення йонів Pb^{2+} . Осад промийте 6-8 каплями гарячої дистильованої води, відцентрифугуйте і додайте йодид калію KI.

Виявлення йонів Sb^{3+} . Осад після відділення катіонів Pb^{2+} промийте хлоридною кислотою (візьміть 8-10 крапель 2 н. розчину хлороводневої кислоти). Центрифугат піпеткою перенесіть в іншу пробірку і розбавте 5 об'ємами води. Якщо в даному випадку утвориться осад, то його відцентрифугуйте і обробіть 2 краплями сірководневої води. При наявності катіона Sb^{3+} з'являється оранжевий колір.

Виявлення катіонів Ag^+ і $[\text{Hg}_2]^{2+}$. Після відокремлення хлориду свинцю і гідроксиду сурми катіони $[\text{Hg}_2]^{2+}$, Ag^+ відкрийте відомими реакціями.

Виявлення катіонів Ba^{2+} , Sr^{2+} , Ca^{2+} і Pb^{2+} . Ці катіони виявте в осаді після відділення катіонів Ag^+ і $[\text{Hg}_2]^{2+}$ для цього осад після обробки розчином амоніаку промийте дистильованою водою (два рази по 4-5 крапель води). Після цього осад декілька раз обробіть гарячим 30% розчином ацетат амонію до повного видалення катіона Pb^{2+} і хлоридмеркурамонію.

Аналіз суміші без відокремлення осаду

Розчин з осадом ретельно перемішайте і частину суміші (2-3 мл) досліджуйте, другу частину збережіть для контрольних виявлень. Проведіть

попередні дослідження із окремих порцій крапельним методом: на катіон Fe^{2+} з гексаціано-(III)-фератом калію в кислому середовищі, на катіон Fe^{3+} гексаціано-(II)-фератом калію в кислому середовищі і на катіон NH_4^+ нагріванням з гідроксидом натрію. Після попередніх досліджень до 2 мл суміші додайте 6-7 крапель 2 н. розчину нітратної кислоти, перемішайте, нагрійте на водяній бані, охолодіть, додайте 5 крапель концентрованої хлороводневої кислоти, дайте постояти 2-3 хв і центрифугуйте. В осаді можуть бути катіони другої і третьої груп у вигляді солей PbCl_2 , PbSO_4 , AgCl , Hg_2Cl_2 , BaSO_4 , SrSO_4 , CaSO_4 . В центрифугаті можуть знаходитися катіони всіх шести груп. Осад аналізуйте.

Аналіз суміші без осаду

Попереднє виявлення катіонів Fe^{2+} , Fe^{3+} і NH_4^+ проводять із окремих проб.

Відокремлення і відкриття катіонів Pb^{2+} , Ag^+ , $[\text{Hg}_2]^{2+}$ проводять так само, як при аналізі суміші катіонів перших трьох груп. В склад центрифугата (I) будуть входити катіони першої, третьої, четвертої, п'ятої і шостої груп.

Виділення і виявлення катіонів третьої групи. Центрифугат після відокремлення хлоридів PbCl_2 , Hg_2Cl_2 і AgCl обробляють 8-10 краплями 2 н. розчину сульфатної кислоти, нагрівають 4-5хв, дають постояти і далі досліджують.

Відкриття катіонів першої групи NH_4^+ , K^+ , Na^+ . Візьміть 1 мл центрифугата (після відокремлення катіонів третьої групи), нейтралізуйте його до слабо лужної реакції концентрованим розчином амоніаку, додайте 5-6 крапель карбонату амонію. Перемішайте суміш, осад відділіть центрифугуванням. Розчин випаруйте насухо на сітці і прокаліть до повного видалення слідів катіона NH_4^+ (проба з реактивом Неслера). Отриманий після прокалювання осад розчиніть в 5-6 краплях дистильованої води і виявте катіон K^+ і катіон Na^+ .

Виділення і відкриття катіонів четвертої, п'ятої і шостої груп. Центрифугат після відділення катіонів третьої групи нейтралізуйте гідроксидом натрію до лужної реакції на лакмус, наполовину випаруйте і аналізуйте. Крім цього суміш катіонів четвертої, п'ятої і шостої груп, як це було вказано вище, можна дослідити дробним методом.

Особливої ретельності і вдумливості при виконанні роботи потребує відкриття катіонів Sb^{3+} , Sb^{5+} і Mg^{2+} .

Завдання для самостійної роботи

1. Опишіть хід аналізу та відповідні рівняння реакцій виконання індивідуальної контрольної задачі.
2. Як можна виявити іони Co^{2+} за допомогою амоній тіоціанату у присутності йонів Fe^{3+} ?
3. З якою метою при проведенні реакції виявлення катіонів Co^{2+} амоній тіоціанатом застосовують органічні розчинники?
4. Як можна виявити іони Ni^{2+} за допомогою диметилглюксиму у присутності йонів Fe^{2+} ?

Література для підготовки

1. Аналітична хімія: Якісний та кількісний аналіз : навчальний конспект лекцій / В.В. Болотов, О.М. Свечнікова, М.Ю. Голік та ін.; за ред. Проф. В.В. Болотова. – Вінниця :

Нова Книга, 2011. – 424с.

(Режим

доступу:

https://books.google.com.ua/books?id=OD7zCQAAQBAJ&printsec=frontcover&hl=ru&source=gbg_summary_r&cad=0#v=onepage&q&f=false)

2. Аналітична хімія. Якісний та кількісний аналіз : Навч. Посіб. / В. Малишев, А. Габ, Д. Шахнін . – В-во Університет "Україна", 2018. – 212 с.
3. Аналітична хімія. Задачі та вправи / М. Більченко, Р. Пшеничний. – В-во Університетська книга, 2015. – 205 с.
4. Сегеда А.С., Лабораторний практикум з аналітичної хімії. Якісний і кількісний аналіз: Навч. посіб. / А.С. Сегеда – К.: ЦУЛ, Фітосоціоцентр, 2004. – 280 с.
5. Слюсарська Т.В. Аналітична хімія. Якісний аналіз. Навч. пос. – Х.: ХДПУ, 2004. – 184с.
6. Аналітична хімія та аналіз харчової продукції / Р. Слободнюк, А. Горальчук. – В-во Кондор, 2018. – 336с.
7. Аналітична хімія. Якісний аналіз : навч. посіб. / Г. Зайцева, Т. Рева, О. Чихало. – В-во Медицина, 2017. – 280 с.
8. Сегеда А.С., Галаган Р.Л. Збірник задач і вправ з аналітичної хімії. Якісний аналіз. – К. : ЦУЛ, Фітосоціоцентр, 2002. – 429 с.

Лабораторне заняття № 10

РЕАКЦІЇ ОСАДЖЕННЯ-РОЗЧИНЕННЯ РЕАКЦІЇ І ХІД АНАЛІЗУ СУМІШІ ПЕРШОЇ АНАЛІТИЧНОЇ ГРУПИ АНІОНІВ

Мета: систематизувати та поглибити знання методів хімічного аналізу, сформувати навички аналізу суміші першої аналітичних груп аніонів, сформувати чітке уявлення про послідовність дій з визначення суміші аніонів, набути навички роботи з лабораторним обладнанням, приладами; оволодіти методикою експериментальних досліджень суміші аніонів.

Теоретична частина

1. Дія групового реактиву і якісний аналіз аніонів першої аналітичної групи.
2. Аналіз суміші аніонів першої групи.
3. Рівновага в гетерогенних системах.
4. Розчинність та осадження малорозчинних сполук.
5. Фактори впливу на розчинність малорозчинних сполук.
6. Послідовне осадження.

Практична частина

Обладнання та реактиви: центрифуга, баня водяна, термометр лабораторний, фільтри паперові, набір пробірок скляних хімічних, піпетки, градуйовані на 10 мл, склянки скляні лабораторні з носиком на 100 і 250 мл, лійки скляні, лакмусовий папір; необхідні реактиви.

Реакції і хід аналізу суміші першої аналітичної групи аніонів. Реакції і хід аналізу суміші другої та третьої аналітичної групи аніонів.

Перша аналітична група аніонів

(SO_4^{2-} , SO_3^{2-} , PO_4^{3-} , CO_3^{2-})

Взаємодія з груповим реактивом

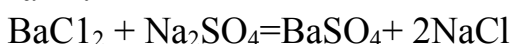
Барієві солі аніонів першої групи не розчиняються у воді, але добре розчиняються у розбавлених кислотах (за винятком сульфату барію). З цього

витає, що аніони цієї групи можна виділити груповим реактивом (хлоридом барію) тільки в нейтральному або слаболужному середовищі.

Проробіть дослід. Перевірте розчинність в розбавлених кислотах.

Реакції сульфат-аніону (SO_4^{2-})

1. *Хлорид барію* утворює з аніоном SO_4^{2-} білий осад, який не розчиняється кислотами:



Проробіть дослід.

Спостереження: Висновок:

Реакції сульфит-аніону (SO_3^{2-})

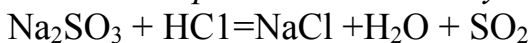
1. *Йодна або бромна вода* при взаємодії з розчинами сульфитів обезбарвлюється:



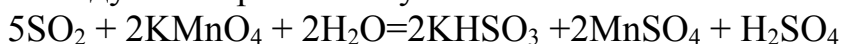
Дослід. Налийте в пробірку 4-5 крапель сульфиту натрію, 5 крапель розчину сульфатної кислоти і 2-3 краплі розчину йоду. Розчин при цьому майже обезбарвлюється.

Іони, які заважають: S^{2-} і NO_2^- .

2. *Кислоти розкладають всі сульфіти з виділенням оксиду сірки (IV):*



Для знаходження оксиду сірки використовують її здатність знебарвлювати розчини йоду або перманганату калію:

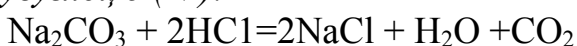


Дослід. У пробірку налейте кілька крапель сульфиту натрію і 2-3 краплі хлоридної кислоти. У піпетку наберіть перманганату калію, закрийте нею пробірку і нагрійте суміш. Перманганат калію повинен знебарвлюватися.

Заважаючі іони: S^{2-} , так як під дією кислоти виділяється сірководень, який також знебарвлює розчини йоду і перманганату калію.

Реакція карбонат-аніону CO_3^{2-}

1. *Кислоти розкладають солі вугільної кислоти з виділенням оксиду вуглецю (IV):*



Оксид вуглецю (IV) можна виявити вапняною водою (насичений розчин $\text{Ca}(\text{OH})_2$)

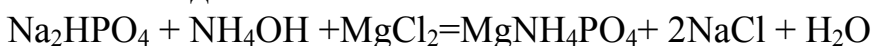
Дослід. У пробірку візьміть 5-8 крапель досліджуваного розчину і прилийте такий же об'єм 2Н хлоридної кислоти. Пробірку закрийте піпеткою з прозорою вапняною водою. Спостерігайте її помутніння, яке потім може зникнути внаслідок утворення розчинної кислоти солі:



Заважаючі іони: SO_3^{2-} , так як оксид сірки (IV), що виділяється, може дати з вапняною водою білий осад сульфиту кальцію. У зв'язку з цим аніон SO_3^{2-} необхідно окислити до SO_4^{2-} , додавши 4-6 крапель пероксиду водню.

Реакції фосфат-аніону PO_4^{3-}

1. Магнезіальна суміш (суміш MgCl_2 , NH_4OH і NH_4Cl) утворює білий кристалічний осад:



Дослід. До 5-6 крапель хлориду магнію додайте кілька крапель розчину амоніаку. Осад гідроксиду, що утворився, розчиніть, додаючи хлорид амонію. Потім додайте декілька крапель NaH_2PO_4 . Утвориться білий осад.

Умови: великий надлишок хлориду амонію може викликати утворення комплексних іонів.

2. *Молібденова рідина* (розчин молібдату амонію $(\text{NH}_4)_2\text{MoO}_4$ в азотній кислоті) утворює жовтий кристалічний осад фосформолібдату амонію.

Дослід. Візьміть в пробірку 8 крапель розчину молібдату амонію і 8 крапель концентрованої азотної кислоти. Додайте 2-3 краплі розчину фосфату натрію. перемішайте скляною паличкою і злегка підігрійте до $40-50^\circ\text{C}$ на водяній бані. Випадає осад.

Заважаючі іони: SO_3^{2-} , S^{2-} і інші відновники. Для їх виведення необхідно прокип'ятити розчин (2-3 краплі) з концентрованою азотною кислотою (1-2 краплі) і після цього виявити PO_4^{3-} .

Завдання для самостійної роботи

1. Розрахуйте ДР заліза (II) сульфіді, якщо в 100 см^3 його насичені розчини утримується $1,97 \cdot 10^{-8}$ г солі.
2. Розрахуйте ДР марганцю сульфіді, якщо концентрація його насиченого розчину дорівнює $1,38 \cdot 10^{-3}$ г/дм³.
3. Розрахуйте добуток розчинності Барій пірофосфату, якщо в 100мл розчину міститься $88,47 \cdot 10^{-4}$ г $\text{Ba}_2\text{P}_2\text{O}_7$.
4. Визначте, чи випаде осад MgNH_4PO_4 , якщо змішати рівні об'єми 0,01М розчинів MgCl_2 , NH_4OH і Na_2HPO_4 . $ДР_{\text{MgNH}_4\text{PO}_4} = 2,5 \cdot 10^{-13}$; $K_{Д, \text{NH}_4\text{OH}} = 1,76 \cdot 10^{-5}$; $K_{Д, \text{HPO}_4^{2-}} = 4,4 \cdot 10^{-13}$.
5. Розчин містить 0,16г бром-іону. Визначте кількість мілілітрів 10^{-2} М розчину Плюмбум (II) нітрату, який потрібен для осадження PbBr_2 . $ДР_{\text{PbBr}_2} = 1,9 \cdot 10^{-6}$.
6. Визначте, чи буде досягнуте повне осадження Кобальт сульфіді, якщо пропускати дигідроген сульфіді до насичення через 0,01М розчин Кобальт (II) хлориду при $\text{pH}=7$? $ДР_{\text{CoS}} = 4 \cdot 10^{-21}$; $K_{Д, \text{H}_2\text{S}} = 1,2 \cdot 10^{-20}$; $C_{\text{нас}, \text{H}_2\text{S}} = 0,1\text{M}$.
7. Чи можна вважати розчин Аргентум ортофосфату насиченим, якщо концентрація йонів Ag^+ в цьому розчині дорівнює $9,6 \cdot 10^{-6}$ моль/л? $ДР_{\text{Ag}_3\text{PO}_4} = 1,3 \cdot 10^{-20}$.

Література для підготовки

1. Аналітична хімія: Якісний та кількісний аналіз : навчальний конспект лекцій / В.В. Болотов, О.М. Свечнікова, М.Ю. Голік та ін.; за ред. Проф. В.В. Болотова. – Вінниця : Нова Книга, 2011. – 424с.
(Режим доступу: https://books.google.com.ua/books?id=OD7zCQAAQBAJ&printsec=frontcover&hl=ru&source=gbs_ge_summary_r&cad=0#v=onepage&q&f=false)
2. Аналітична хімія. Якісний та кількісний аналіз : Навч. Посіб. / В. Малишев, А. Габ, Д. Шахнін . – В-во Університет "Україна", 2018. – 212 с.
3. Аналітична хімія. Задачі та вправи / М. Більченко, Р. Пшеничний. – В-во Університетська книга, 2015. – 205 с.
4. Сегеда А.С., Лабораторний практикум з аналітичної хімії. Якісний і кількісний аналіз: Навч. посіб. / А.С. Сегеда – К.: ЦУЛ, Фітосоціоцентр, 2004. – 280 с.
5. Слюсарська Т.В. Аналітична хімія. Якісний аналіз. Навч. пос. – Х.: ХДПУ, 2004. – 184с.
6. Аналітична хімія та аналіз харчової продукції / Р. Слободнюк, А. Горальчук. – В-во

Кондор, 2018. – 336с.

7. Аналітична хімія. Якісний аналіз : навч. посіб. / Г. Зайцева, Т. Рева, О. Чихало. – В-во Медицина, 2017. – 280 с.
8. Сегеда А.С., Галаган Р.Л. Збірник задач і вправ з аналітичної хімії. Якісний аналіз. – К. : ЦУЛ, Фітосоціоцентр, 2002. – 429 с.

Лабораторне заняття № 11 **РЕАКЦІЇ ОКИСНЕННЯ-ВІДНОВЛЕННЯ** **РЕАКЦІЇ І ХІД АНАЛІЗУ СУМІШІ ДРУГОЇ АНАЛІТИЧНОЇ ГРУПИ** **АНІОНІВ**

Мета: систематизувати та поглибити знання методів хімічного аналізу, сформувати навички аналізу суміші другої аналітичних груп аніонів, сформувати чітке уявлення про послідовність дій з визначення суміші аніонів, набути навички роботи з лабораторним обладнанням, приладами; оволодіти методикою експериментальних досліджень суміші аніонів.

Теоретична частина

1. Дія групового реактиву і якісний аналіз аніонів другої аналітичної групи.
2. Аналіз суміші аніонів другої групи.
3. Окисно-відновні потенціали.
4. Напрямок реакцій окиснення-відновлення.

Практична частина

Обладнання та реактиви: центрифуга, баня водяна, термометр лабораторний, фільтри паперові, набір пробірок скляних хімічних, піпетки, градуйовані на 10 мл, склянки скляні лабораторні з носиком на 100 і 250 мл, лійки скляні, лакмусовий папір; необхідні реактиви.

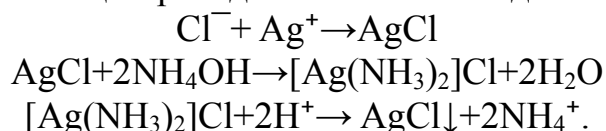
Реакції та хід аналізу суміші аніонів другої групи

До другої аналітичної групи аніонів належать хлорид-іон Cl^- , бромід-іон Br^- , йодид-іон I^- та сульфід-іон S^{2-} .

Ці аніони утворюють з катіоном Ag^+ солі, нерозчинні у воді й розбавленій азотній кислоті. Груповим реагентом на аніони другої групи є нітрат срібла $AgNO_3$ в присутності азотної кислоти HNO_3 . Хлорид барію $BaCl_2$ з аніонами другої групи осадів не утворює.

Реакції на визначення хлорид-іона Cl^-

1. **Нітрат срібла $AgNO_3$** утворює з аніоном Cl^- білий творожний осад хлориду срібла, нерозчинний у воді й кислотах. Осад розчиняється в амоніаку, при цьому утворюється комплексна сіль срібла $[Ag(NH_3)Cl]$. При дії азотної кислоти комплексний йон руйнується і хлорид срібла знову випадає в осад. Реакції проходять в такій послідовності:



Дослід. В конічну пробірку до 2-3 крапель розчину хлориду натрію додайте 1-2 каплі розчину срібла. Осад, що випав відділіть центрифугуванням. До осаду додайте розчин амоніаку до повного розчинення. В отриманому

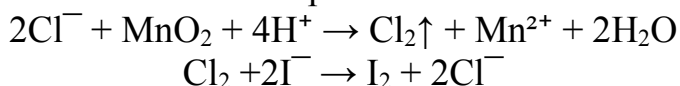
розчині виявіть хлорид-іон Cl^- дією 3-5 крапель 2 н розчином азотної кислоти. Але виявлення хлорид-іона Cl^- цією реакцією в присутності бромід-іона Br^- неможливе. На відміну від хлориду срібла AgCl ($ZP=1,56 \cdot 10^{-10}$) йодид срібла AgI має значно меншу здатність розчинності ($ZP=1,5 \cdot 10^{-16}$) і практично нерозчинний в розчині амоніаку, а бромід срібла AgBr ($ZP=7,7 \cdot 10^{-13}$) розчиняється в ньому й в подальшому буде заважати виявленню хлорид-іона Cl^- . Для зниження розчинності броміду срібла осад AgCl , AgBr і AgI обробляють 12-відсотковим розчином карбонату амонію $(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$. Хлорид срібла перейде в розчин у вигляді комплексної солі – діаміноаргентумхлорид $[\text{Ag}(\text{NH}_3)_2]\text{Cl}$. Після відділення осаду в центрифугаті виявляють хлорид-іон Cl^- дією розчину броміду калію KBr . Поява незначного світло-жовтого осаду вкаже на присутність аніона Cl^- в досліджуваному розчині.

Дослід. В центрифужну пробірку внесіть по 2 краплі розчинів хлориду, броміду і йодиду калію. Суміш підкисліть краплею розчину азотної кислоти і додають 5-6 крапель розчину нітрату срібла AgNO_3 . Осад після відділення центрифугуванням промийте 2-3 рази гарячою водою. Додайте до нього 6-8 крапель 12-відсоткового розчину карбонату амонію $(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$ й енергійно перемішайте. Відцентрифугуйте осад. Центрифугат розділіть на дві частини. До однієї додайте 2 краплі розчину броміду калію і спостерігайте появу світло-жовтого осаду. До іншої частини додайте по краплях 2 н розчину азотної кислоти до кислої реакції. Спостерігайте появу білого осаду.

Умови проведення досліду

1. Реакцію проводять в азотнокислому середовищі.
2. Осад, що складається із хлориду, броміду і йодиду срібла AgCl , AgBr , AgI , обробляють розчином карбонату амонію невеликими порціями, намагаючись отримати кількість фільтрату, достатню для визначення хлорид-іона.
3. Замість карбонату амонію краще користуватися реактивом Фаургольта (розчин, що містить в 1 л 0,25 моль NH_4OH і 0,01 моль AgNO_3).

2. **Оксид марганцю MnO_2 , оксид свинцю PbO_2 та інші окисники** при взаємодії з аніоном Cl^- окислюють його до вільного хлору, який легко виявити за запахом й посинінню паперу, змоченого розчином йодиду калію й крохмального клейстера:



Йодид і бромід-іони I^- , Br^- заважають протіканню цієї реакції.

Реакції на визначення бромід-іона Br^-

1. **Нітрат срібла AgNO_3** утворює з бромід-іоном Br^- жовтий осад броміду срібла AgBr , нерозчинний в азотній кислоті й погано розчинний в амоніаку.

2. **Хлорна вода** при взаємодії з бромід-іонами окислює їх до вільного бромиду.

Дослід. В пробірку помістіть 1-2 краплі розчину броміду натрію NaBr , підкисліть декількома краплями 2 н розчину сульфатної кислоти, додайте 1-2

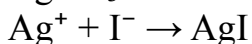
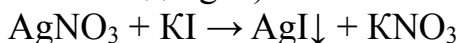
краплі хлорної води. Внаслідок виділення вільного бромиду розчин набуває бурого кольору. Додайте 5-6 крапель бензолу і розколотіть. Бензол набуває червоно-бурого кольору (бензольне кільце), а при надлишку хлорної води стає лимонно-жовтим внаслідок утворення хлориду бромиду.

Умови проведення досліду

1. Реакція протікає при $\text{pH} = 5-7$.
2. Надлишок хлорної води може викликати утворення хлориду бромиду BrCl .
3. Іони-відновники заважають проведенню реакції, тому повинні бути видалені або окислені.
4. Замість бензолу можуть бути використані хлороформ, чотирихлористий вуглець, бензин та інші розчинники.

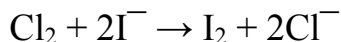
Реакції на визначення йодид-іонів I^-

1. **Нітрат срібла AgNO_3** утворює з аніонами I^- жовтий осад йодиду срібла AgI , нерозчинний в нітратній кислоті й розчині амоніаку (відмінність від AgCl):

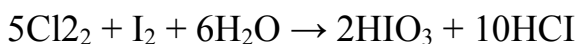


2. **Катіони свинцю Pb^{2+}** утворюють з йодид-іоном I^- золотистий осад йодиду свинцю PbI_2 .

3. **Хлорна вода**, як і для бромід-іонів Br^- , є важливим реактивом на йодид-іони I^- . При додаванні її до розчинів йодидів в кислому середовищі відбувається окислення йодид-іонів I^- до вільного йоду, який забарвлює крохмал в синій колір, а органічні розчинники – в фіолетовий колір:



При надлишку хлорної води фіолетовий колір зникає внаслідок утворення кислоти HIO_3 :



Використання в якості окисника хлору дозволяє відкрити як йодид-іони, так і бромід-іони при їх одночасній присутності.

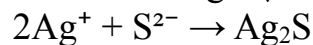
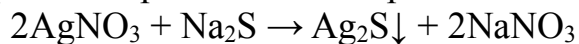
Дослід. Змішайте по краплі розчину йодиду калію KI і бромиду калію KBr , розбавте водою в 2 рази, підкисліть 2-3 краплями 2 н розчину сульфатної кислоти, прилийте декілька крапель бензолу і додавайте по краплі хлорну воду, кожного разу добре збовтуйте вміст пробірки. При цьому у відповідності з окисними потенціалами спочатку окислюється йодид-іон I^- .

З'являється характерне для йоду фіолетове забарвлення бензольного шару.

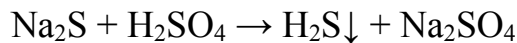
В слід за зникненням фіолетового забарвлення з'являється червоно-бурий колір від бромиду, який потім змінюється на лимонно-жовтий. Якщо в розчині присутні аніони S^{2-} та SO_3^{2-} (більш сильні відновники), ніж аніони I^- та Br^- , тоді окислення аніонів I^- та Br^- починається після того, як аніони S^{2-} та SO_3^{2-} будуть окислені. Зробіть висновок із цього досліду. Які умови проведення реакції?

Реакції на визначення сульфід-іона S^{2-}

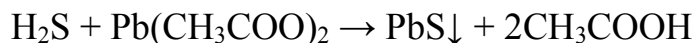
1. **Нітрат срібла** AgNO_3 утворює з аніоном S^{2-} чорний осад сульфїду срібла Ag_2S , який нерозчинний в розчині амонїаку, але розчиняється при нагріванні в розбавленій нітратній кислоті:



2. **Кислоти** (H_2SO_4 , HCl) при дії на сульфїди розкладають їх з утворенням сірководню:



Сірководень можна виявити по запаху, а також за почорнінням паперу, змоченого розчином ацетату свинцю $\text{Pb}(\text{CH}_3\text{COO})_2$ при піднесенні її до отвору пробїрки:



Завдання для самостійної роботи

1. Що таке окисно-відновний потенціал, як він визначається і що характеризує? Стандартний і реальний (формальний) окисно-відновний потенціал. Рівняння Нернста.
2. Від яких факторів залежить окисно-відновний потенціал?
3. Які необхідно створювати умови, для того щоб зменшити окисно-відновний потенціал системи: $\text{AsO}_4^{3-} + 2e + 2\text{H}^+ = \text{AsO}_3^{2-} + \text{H}_2\text{O}$. Підтвердити розрахунками.
4. Як залежить окисно-відновний потенціал від концентрації іонів водню? Розрахуйте значення окисно-відновного потенціалу пари $\text{BrO}_3^- / \text{Br}^-$ при $[\text{BrO}_3^-] = [\text{Br}^-]$ і $[\text{H}^+] = 0.1 \text{ M}$, а також при $[\text{H}^+] = 10^{-5} \text{ M}$.

Література для підготовки

1. Аналітична хімія: Якісний та кількісний аналіз : навчальний конспект лекцій / В.В. Болотов, О.М. Свечнікова, М.Ю. Голік та ін.; за ред. Проф. В.В. Болотова. – Вінниця : Нова Книга, 2011. – 424с.
(Режим доступу: https://books.google.com.ua/books?id=OD7zCQAAQBAJ&printsec=frontcover&hl=ru&source=gbg_summary_r&cad=0#v=onepage&q&f=false)
2. Аналітична хімія. Якісний та кількісний аналіз : Навч. Посіб. / В. Малишев, А. Габ, Д. Шахнін . – В-во Університет "Україна", 2018. – 212 с.
3. Аналітична хімія. Задачі та вправи / М. Більченко, Р. Пшеничний. – В-во Університетська книга, 2015. – 205 с.
4. Сегеда А.С., Лабораторний практикум з аналітичної хімії. Якісний і кількісний аналіз: Навч. посіб. / А.С. Сегеда – К.: ЦУЛ, Фітосоціоцентр, 2004. – 280 с.
5. Слюсарська Т.В. Аналітична хімія. Якісний аналіз. Навч. пос. – Х.: ХДПУ, 2004. – 184с.
6. Аналітична хімія та аналіз харчової продукції / Р. Слободнюк, А. Горальчук. – В-во Кондор, 2018. – 336с.
7. Аналітична хімія. Якісний аналіз : навч. посіб. / Г. Зайцева, Т. Рева, О. Чихало. – В-во Медицина, 2017. – 280 с.
8. Сегеда А.С., Галаган Р.Л. Збірник задач і вправ з аналітичної хімії. Якісний аналіз. – К. : ЦУЛ, Фітосоціоцентр, 2002. – 429 с.

Лабораторне заняття № 12

РЕАКЦІЇ КОМПЛЕКСОУТВОРЕННЯ

РЕАКЦІЇ І ХІД АНАЛІЗУ СУМІШІ ТРЕТЬОЇ АНАЛІТИЧНОЇ ГРУПИ АНІОНІВ

Мета: систематизувати та поглибити знання методів хімічного аналізу, сформувати навички аналізу суміші третьої аналітичних груп аніонів, сформувати чітке уявлення про послідовність дій з визначення суміші аніонів, набути навички роботи з лабораторним обладнанням, приладами; оволодіти методикою експериментальних досліджень суміші аніонів.

Теоретична частина

1. Дія групового реактиву і якісний аналіз аніонів третьої аналітичної групи.
2. Аналіз суміші аніонів третьої групи.
3. Комплексні сполуки, їх склад та будова.
4. Дисоціація комплексних сполук.
5. Константа нестійкості.
6. Маскування іонів, що заважають та руйнування комплексних іонів. Підбір реагентів, що руйнують комплексні іони. Розрахунок концентрацій продуктів дисоціації комплексних сполук. Застосування органічних речовин в якісному аналізі. Комплексоутворення в аналізі. Маскування та демаскування.
7. Застосування комплексних сполук в якісному аналізі для відкриття та розділення катіонів.

Практична частина

Обладнання та реактиви: центрифуга, баня водяна, термометр лабораторний, фільтри паперові, набір пробірок скляних хімічних, піпетки, градуйовані на 10 мл, склянки скляні лабораторні з носиком на 100 і 250 мл, лійки скляні, лакмусовий папір; необхідні реактиви.

Загальна характеристика аніонів третьої групи

До третьої групи аніонів належить нітрат-іон NO_3^- , нітрит-іон NO_2^- , ацетат-іон CH_3COO^- . Катіони барію Ba^{2+} і срібла Ag^+ з аніонами цієї групи осадів не утворюють. Групового реагента на аніони третьої групи немає.

Реакції на визначення нітрат-іона NO_3^-

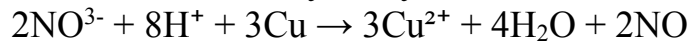
1. Дифеніламін $(\text{C}_6\text{H}_5)_2\text{NH}$ з нітрат-іоном NO_3^- утворює інтенсивно-синє забарвлення.

Дослід. На чисте й сухе скло помістіть 4-5 краплі розчину дифеніламіну в концентрованій сірчаній кислоті. Внесіть туди ж скляною паличкою краплю досліджуваного розчину й перемішайте. В присутності аніона NO_3^- з'являється інтенсивно-синє забарвлення розчину внаслідок окислення дифеніламіну. Аналогічного забарвлення надає і аніон NO_2^- .

Умови проведення дослідю.

1. Окисники та йодид-іон I^- , який може окислятися сірчаною кислотою до I_2 , заважають проведенню реакції.
2. Аніони-відновники S^{2-} , SO_3^{2-} й інші також заважають виявленню нітрат-іона NO_3^- .
3. Для виконання реакції краще брати розбавлені розчини речовин, що використовуються.

2. **Металічна мідь** в концентрованій сірчаній кислоті відновлює нітрат-іон NO_3^- до оксиду азоту:



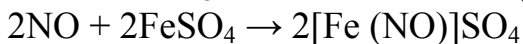
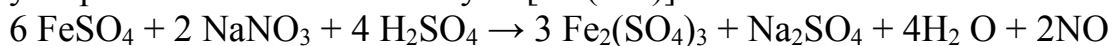
Дослід. До 2-3 крапель розчину нітрату калію долийте декілька крапель концентрованої сульфатної кислоти, покладіть шматочок металічної міді й нагрійте. Виділяється оксид азоту (білий екран).

Умови проведення досліду.

1. Мідні стружки беруться почищені й обезжирені.
2. При наявності нітрит-іонів їх попередньо видаляють нагріванням з хлоридом амонію NH_4Cl , оскільки вони заважають проведенню реакції.

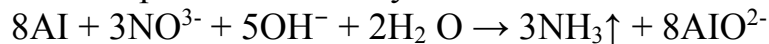
3. **Сульфат заліза (II)** з нітрат-іоном NO_3^- утворює в концентрованому розчині сульфатної кислоти комплексну сіль бурого кольору $[\text{Fe}(\text{NO})]\text{SO}_4$.

Дослід. Помістіть на скло краплю розчину нітрату, туди ж внести маленький кристалик сульфату заліза FeSO_4 й додайте краплю концентрованої сульфатної кислоти. Навколо кристалу з'являється буре кільце внаслідок утворення комплексної сполуки $[\text{Fe}(\text{NO})]\text{SO}_4$:



Аніони I^- та Br^- утворюють подібні за кольором кільця. Аніон NO_2^- дає цю реакцію з більш розбавленими кислотами.

4. **Металічний алюміній** в сильно лужному середовищі відновлює нітрати до амоніаку:



Дослід. Помістіть в пробірку 4 краплі розчину нітрату калію і додайте 6 крапель 6 н розчину гідроксиду натрію. Внесіть в розчин шматочок алюмінію. Отвір пробірки закрийте вологим червоним лакмусовим папірцем. Спостерігайте її посиніння.

Умови проведення досліду.

1. Відновлення проводять в помірно лужному середовищі для запобігання занадто інтенсивного протікання процесу.

2. Пробірку рекомендується закрити шматочком вати, для того щоб затримати бризки розчину лугу, які захоплюються газом, що виділяється.

3. Виявленню аніона NO_3^- заважає іон NH_4^+ , який видаляють попереднім нагріванням з лугом.

4. Присутність аніона NO_2^- також заважає виявити аніон NO_3^- .

5. **Мікрокристалоскопічна реакція.** На краплю розчину, що містить нітрат-іон NO_3^- , подійте краплею 10-відсоткового розчину нітрона $\text{C}_{20}\text{H}_{16}\text{N}_4$ в 5-відсотковій оцтовій кислоті. Випадають характерні голки нітратнітрона.

Умови проведення досліду

1. Проведенню реакції заважають нітрит і йодид-іони NO_2^- , I^- , оскільки вони також утворюють кристалічні осадки.

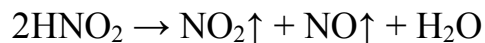
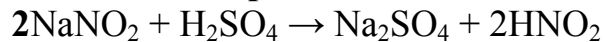
2. Для проведення реакції беруть свіжоприготовлений розчин нітрона.

Реакції для виявлення нітрит-іона NO^{2-}

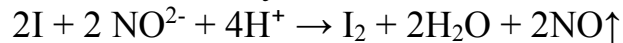
Описані реакції для аніона NO^{3-} характерні також і для аніона NO^{2-} .

Аніон NO^{2-} можна відрізнити від аніона NO^{3-} наступними реакціями:

1. **Кислоти розкладають всі нітрити з виділенням оксидів азоту:**



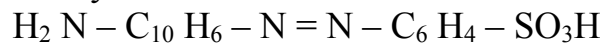
2. **Йодид калію KI** в присутності розбавленої сульфатної кислоти окисляється нітритами до вільного йоду:



Дослід. До 4-5 крапель підкисленого сірчаною кислотою розчину нітритів додайте скільки ж розчину йодиду калію. Виділяється вільний йод, який визначається по посинінню крохмального паперу.

Умови проведення досліду аналогічні умовам окиснення йодид-іона.

3. **Сульфацилова кислота $\text{H}_2\text{N}-\text{C}_6\text{H}_4-\text{SO}_3\text{H}$** і α -нафтиламін $\text{C}_{10}\text{H}_7-\text{NH}_2$ при взаємодії з нітрит-іонами утворює забарвлену в червоний колір азотфарбуючу сполуку складу:



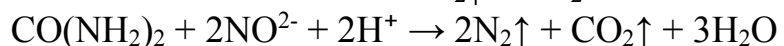
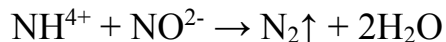
Дослід. До краплі нейтрального чи оцтовокислого досліджуваного розчину, що знаходиться на годинниковому склі, додайте по одній краплі розчину сульфацилової кислоти й нафтиламіну. В присутності аніона NO^{2-} з'являється характерне червоне забарвлення.

Умови проведення досліду.

1. Окисники, які можуть окислити нітрит-іон NO^{2-} , заважають проведенню досліду.

2. Реакцію цілеспрямовано проводять при малих концентраціях аніона NO^{2-} в аналізуючому розчині.

Виділення аніона NO^{2-} можна здійснити шляхом нагрівання розчину з твердим хлоридом амонію або сечовиною:



Дослід. До 4-5 крапель досліджуваного розчину додайте 5-6 крапель хлориду амонію й обережно нагрійте. При цьому утворений нітрит амонію повністю руйнується з виділенням вільного азоту.

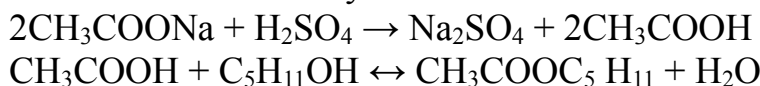
Дослід. В 4 краплях розчину, що містить близько 0,1 г сечовини, після чого в отриманий розчин додайте 2-3 краплі 2 н розчину сульфатної кислоти. Дайте речовині деякий час постояти, після чого зробіть пробу на аніон NO^{2-} з йодидом калію KI в присутності крохмалу. Виявлення аніона NO^{3-} в присутності NO^{2-} може бути досягнутим тільки після видалення аніонів NO^{2-} із розчину вищеописаними методами.

Реакції для виявлення ацетат-іонів CH_3COO^-

1. **Сірчана кислота**, взаємодіючи з ацетатами, витісняє із них вільну оцтову кислоту, яка, випаровується при нагріванні, додає розчину специфічного запаху оцту.

Дослід. В пробірку помістіть 5-6 крапель розчину ацетату натрію й додайте 2 краплі концентрованої сульфатної кислоти. Обережно нагрійте. Виявіть оцтову кислоту за запахом.

2. При взаємодії спиртів з розчинами ацетатів утворюються ефіри, які визначаються по запаху:



Дослід. До декількох крапель розчину ацетату додайте 3-4 краплі концентрованої кислоти і стільки ж амілового спирту, суміш нагрійте на водяній бані, після чого вміст пробірки вилийте в стакан з холодною водою. Утвориться амілацетат характерного запаху.

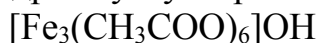
Умови проведення дослідів

1. Аміловий спирт не слід брати в надлишку, оскільки, володіючи різким запахом, він заважає виявленню запаху амілацетату «грушевої есенції».

2. Нагрівання суміші слід проводити 4-5 хвилин (до утворення амілацетату).

3. Для пришвидшення реакції рекомендується додати кристалик нітрату срібла, який відіграє роль каталізатора.

4. Хлорид заліза при взаємодії з розчинами ацетатів утворює комплекс червоно-бурого кольору, який при розбавленні та нагріванні легко піддається гідролізу з утворенням осаду основної солі ацетату заліза (III):



Дослід. До 6 крапель досліджуваного розчину додайте стільки ж хлориду заліза FeCl_3 . При цьому утворюється червоно-бурий осад ацетату заліза. При розбавленні розчину водою в 2-3 рази і нагріванні випадає осад основної солі ацетату заліза (III) $[\text{Fe}_3(\text{CH}_3\text{COO})_6]\text{OH}$. Виявляти ацетат-іон цією реакцією неможливо в присутності аніонів CO_3^{2-} , I^- , S^{2-} , SO_3^{2-} , PO_4^{3-} . Їх необхідно осадити хлоридом барію і нітратом срібла. Реакція протікає при $\text{pH}=5-8$.

Контрольна задача

Аналіз суміші аніонів другої й третьої груп

Хід аналізу

Виявлення аніонів другої групи. Попередньо визначають присутність аніонів другої групи. З цією метою до 2-3 крапель досліджуваного розчину додайте 3-4 краплі 2 н. розчину нітратної кислоти HNO_3 і 2-3 краплі розчину нітрату срібла AgNO_3 — групового реагенту. Випадання осаду вказує на наявність аніонів другої аналітичної групи. Якщо при цьому осад чорного кольору, то це говорить про наявність сульфід-іона S^{2-} . Досягши повного осадження, осад відцентруйте й промийте його дистильованою водою.

Розчинення хлориду срібла й виявлення хлорид-іона Cl^- . Отриманий осад, який може містити AgCl , AgBr , AgI і Ag_2S , обробіть 1-2 мл 12-відсоткового розчину карбонату амонію $(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$ або такою ж кількістю реактива Фаургольта. При цьому хлорид срібла перейде в розчин у вигляді комплексної солі діаміноаргентумхлориду $[\text{Ag}(\text{NH}_3)_2\text{Cl}]$. Осад відділіть центрифугуванням. Центрифугат розділіть на дві частини. До першої частини додайте декілька крапель азотної кислоти, до другої — йодиду калію. Помутніння в першій та більш інтенсивне випадіння осаду в другій частині вказує на присутність хлорид-іона.

Розчинення броміду і йодиду срібла та виявлення бромід і йодид-іонів. До осаду після відділення хлорид-іона додайте 4-5 крапель 2 н.

розчину сульфатної кислоти й невелику кількість цинкового пилю. Вміст пробірки нагрійте на водяній бані до повного припинення виділення газу. Осад відцентрифугуйте. До центрифугату, що містить бромід і йодид-іони, додайте декілька крапель хлорної води та бензолу. Суміш стряхніть. При зміні забарвлення розчину зробіть висновок про наявність бромід і йодид-іонів.

Виявлення аніонів третьої групи. При наявності в досліджуваному розчині сульфід-іона S^{2-} його необхідно попередньо видалити дією сульфату цинку $ZnSO_4$.

Виявлення нітрит-іона NO^{2-} . Візьміть 5-6 крапель досліджуваного розчину, додайте 2-3 краплі 2н. розчину сульфатної кислоти H_2SO_4 , 4-5 крапель 10-відсоткового розчину йодиду калію KI й декілька крапель крохмального клейстера. Отриману суміш перемішайте. В присутності нітрит-іона з'являється інтенсивно-синє забарвлення розчину.

Виявлення нітрат-іона NO^{3-} в присутності нітрит-іона NO^{2-} . При наявності нітрит-іона його необхідно попередньо видалити. Для цього в пробірку помістіть 5-6 крапель досліджуваного розчину, додайте декілька кристаликів хлориду амонію NH_4Cl і нагрійте до припинення виділення газу (N_2). Візьміть 2-3 краплі розчину дифеніламіну в концентрованій сірчаній кислоті й помістіть їх на фарфорову пластинку чи предметне скло. Туди ж внесіть на кінчику скляної палочки невелику кількість досліджуваного розчину та перемішайте. В присутності нітрит-іона NO^{2-} з'являється інтенсивно-синє забарвлення.

Виявлення ацетат-іона CH_3COO^- виконується частковими реакціями.

Приклад розв'язування задач.

Визначите $[Fe^{3+}]$ і $[CN^-]$ в 1М розчині $K_3[Fe(CN)_6]$

Дисоціація солі протікає за рівнянням: $K_3[Fe(CN)_6] \rightarrow 3K^+ + [Fe(CN)_6]^{3-}$

(1)



Запишемо вираження для константи нестійкості комплексного іона $[Fe(CN)_6]^{3-}$:

$$K_{нест} = [Fe^{3+}] * [CN^-]^6 / [[Fe(CN)_6]^{3-}] \quad (3)$$

$$K_{нест} = 1 / K_{стійкості}; \quad \lg K_{стійкості} = 43,9; \quad K_{стійкості} = 10^{43,9} = 7,9 * 10^{43};$$

$$K_{нест} = 1 / (7,9 * 10^{43}) = 1,6 * 10^{-44}.$$

Позначимо $[Fe^{3+}] = X$ моль/дм³.

Тоді з рівняння (2) $[CN^-] = 6X$ моль/дм³, а $[Fe(CN)_6]^{3-} = (3 - X)$ моль/дм³. Основимо ці значення в рівняння (3).

$$\text{Тоді рівняння (3) приймає вид: } K_{нест} = X * (6X)^6 / (3 - X) \quad (4)$$

Припустимо, що $3 \gg X$, тоді $3 - X = 3$.

$$\text{Тоді рівняння (4) можна спростити: } K_{нест} = X * (6X)^6 / 3 = 46656 * X^7 / 3$$

Отже: $X = \sqrt[7]{[K_{нест} * 3 / 46656]} = \sqrt[7]{[(1,6 * 10^{-44} * 3) / 46656]} = 8,6 * 10^{-7}$ моль/дм³.

1М $\gg 8,6 * 10^{-7}$ М, припущення $3 \gg X$ правомірно.

$$X = [Fe^{3+}] = 8,6 * 10^{-7} \text{ моль/дм}^3;$$

$$[CN^-] = 6X = 5,2 * 10^{-6} \text{ моль/дм}^3.$$

ВІДПОВІДЬ: $[Fe^{3+}] = 8,6 * 10^{-7}$ моль/дм³; $[CN^-] = 5,2 * 10^{-6}$ моль/дм³.

Контрольні питання:

1. Принцип класифікації аніонів на аналітичні групи.
2. Чим пояснюється наявність декількох класифікацій аніонів на аналітичні групи? У чому їх недоліки?
3. Загальна характеристика аніонів першої аналітичної групи, застосування їх солей в медичній практиці.
4. Чим відрізняється аналіз аніонів від аналізу катіонів? Яку роль відіграють групові реагенти?
5. Залежність хіміко-аналітичних властивостей аніонів від електронної будови елементів, що є в складі аніонів.
6. Які аніони першої аналітичної групи не можуть бути присутні у сильно кислих розчинах і чому?
7. Які аніони першої аналітичної групи проявляють відновні властивості? За допомогою яких реакцій можна доказати цю властивість?
8. Які аніони проявляють окислювальні властивості? Вказати реакції, які підтверджують цю властивість.
9. Особливість дії групового реагенту на аніони першої аналітичної групи. Розчинність осадів.
10. Як проводиться відкриття аніонів летких кислот?

Завдання для самостійної роботи

1. Розрахуйте $[Cu^{2+}]$ і $[NH_3]$ в 1М розчині $[Cu(NH_3)_4]SO_4$.
2. Розрахуйте $[Co^{2+}]$ і $[NH_3]$ в 0,2М розчині $[Co(NH_3)_6]SO_4$.
3. Визначте, як зміниться концентрація йонів Co^{2+} в 0,1М розчині $[Co(NH_3)_4]Cl_2$, якщо до нього додати 1М розчин амоніаку. $K_H = 8,5 \cdot 10^{-6}$.
4. Визначте, чи буде утворюватись осад Аргентум йодиду, якщо до 0,1М розчину $K[Ag(CN)_2]$ додати 16,6г KJ ? $K_H = 1 \cdot 10^{-21}$; $DP_{AgJ} = 8,3 \cdot 10^{-17}$.
5. Визначте концентрацію йонів Ni^{2+} в розчинах: а) 0,1М $NiCl_2$; б) 0,1М $[Ni(NH_3)_6]Cl_2$; в) 0,1М $[Ni(NH_3)_6]Cl_2$ в присутності 1М розчину NH_3 . $K_H = 6 \cdot 10^{-9}$.
6. Константа нестійкості йонів $[Ag(CN)_2]^-$ складає $1 \cdot 10^{-21}$. Визначте концентрацію йонів Ag^+ в 10^{-2} М розчині $[Ag(CN)_2]^-$, а також після додавання до цього розчину 10^{-2} М KCN . Поясніть різницю.
7. Розрахуйте константу нестійкості йонів $[Au(NH_3)_4]^{3+}$, якщо електрорушійна сила гальванічного елемента $Au / [Au(NH_3)_4]^{3+} // 0,1M // 0,1M AuCl_3 / Au$ дорівнює 0,067В.

Література для підготовки

1. Аналітична хімія: Якісний та кількісний аналіз : навчальний конспект лекцій / В.В. Болотов, О.М. Свечнікова, М.Ю. Голік та ін.; за ред. Проф. В.В. Болотова. – Вінниця : Нова Книга, 2011. – 424с.
(Режим доступу: https://books.google.com.ua/books?id=OD7zCQAAQBAJ&printsec=frontcover&hl=ru&source=gbs_ge_summary_r&cad=0#v=onepage&q&f=false)
2. Аналітична хімія. Якісний та кількісний аналіз : Навч. Посіб. / В. Малишев, А. Габ, Д. Шахнін . – В-во Університет "Україна", 2018. – 212 с.

3. Аналітична хімія. Задачі та вправи / М. Більченко, Р. Пшеничний. – В-во Університетська книга, 2015. – 205 с.
4. Сегеда А.С., Лабораторний практикум з аналітичної хімії. Якісний і кількісний аналіз: Навч. посіб. / А.С. Сегеда – К.: ЦУЛ, Фітосоціоцентр, 2004. – 280 с.
5. Слюсарська Т.В. Аналітична хімія. Якісний аналіз. Навч. пос. – Х.: ХДПУ, 2004. – 184с.
6. Аналітична хімія та аналіз харчової продукції / Р. Слободнюк, А. Горальчук. – В-во Кондор, 2018. – 336с.
7. Аналітична хімія. Якісний аналіз : навч. посіб. / Г. Зайцева, Т. Рева, О. Чихало. – В-во Медицина, 2017. – 280 с.
8. Сегеда А.С., Галаган Р.Л. Збірник задач і вправ з аналітичної хімії. Якісний аналіз. – К. : ЦУЛ, Фітосоціоцентр, 2002. – 429 с.

Лабораторне заняття № 13, 14

АНАЛІЗ СУМІШІ АНІОНІВ ПЕРШОЇ, ДРУГОЇ ТА ТРЕТЬОЇ АНАЛІТИЧНОЇ ГРУПИ. (КОНТРОЛЬНА ЗАДАЧА)

Мета: систематизувати та поглибити знання методів хімічного аналізу, сформувати навички аналізу суміші першої, другої та третьої аналітичних груп аніонів, сформувати чітке уявлення про послідовність дій з визначення суміші аніонів, набути навички роботи з лабораторним обладнанням, приладами; оволодіти методикою експериментальних досліджень суміші аніонів.

Теоретична частина:

1. етапи аналізу суміші аніонів першої, другої та третьої аналітичної групи

Контрольна робота № 11

Для аналізу суміші аніонів I-III груп візьміть 2 мл (30-40 крапель) досліджуваного розчину, а те, що лишилось, збережіть до кінця роботи. Перш за все необхідно провести попередні дослідження:

1. *Проба на аніони першої групи.* Візьміть 4-5 краплі досліджуваного нейтрального або слаболужного розчину ($\text{pH}=7-9$) і додайте стільки ж хлориду барію. Що відбудеться, якщо присутні аніони першої групи?

2. *Проба на аніони другої групи.* Візьміть 4-5 крапель досліджуваного розчину, додайте декілька крапель азотної кислоти і 4-5 крапель нітрату срібла. Що відбудеться, якщо присутні аніони другої групи?

3. *Дослідження реакції розчину* на універсальний індикаторний папір. Якщо реакція показала кисле середовище $\text{pH} \approx 2$, то в розчині не можуть бути присутні аніони CO_3^{2-} , SO_3^{2-} . Чому?

4. *Проба на аніони-окисники.* Візьміть 4-5 краплі сульфатної кислоти, додайте 2-3 краплі розчину йодиду калію і декілька крапель крохмального клейстеру. При наявності аніона-окисника NCV розчин забарвлюється в синій колір.

5. *Проба на аніони відновники.* Візьміть 4-5 крапель досліджуваного розчину, додайте 2 краплі 2Н розчину сульфатної кислоти і 2-3 краплі розбавленого розчину перманганату калію. Якщо при цьому перманганат калію обезбарвлюється, то в розчині присутні аніони-відновники SO_3^{2-} , NO_2^- , J^- , Cl^- .

6. *Проба на виділення газів.* Візьміть 4-5 крапель досліджуваного розчину, прилийте 3 краплі 2Н розчину сульфатної кислоти і злегка перемішайте. Якщо виділення газу непомітне, то трохи нагрійте розчин. Виділення газу указує на можливу наявність аніонів CO_3^{2-} , SO_3^{2-} , S^{2-} , NO_2^- .

Виявлення окремих аніонів

1. *Виявлення аніона SO_4^{2-}* - дробним шляхом із окремої проби досліджуваного розчину дією хлориду барію в підкисленому азотною або соляною кислотою середовищі.

2. *Виявлення аніона SO_3^{2-}* - розкладанням сірчаною кислотою при нагріванні. Оксид сірки, що виділяється, пропускають через розчин перманганату калію. Якщо в розчині є нітрит аніони, то їх слід видалити. Як це можна зробити?

3. *Виявлення аніона CO_3^{2-}* - розкладанням кислотою і використанням вапняної води. Якщо в розчині присутні аніони SO_3^{2-} , то їх потрібно окислити до SO_4^{2-} . Для цього слід додати 8% розчин пероксиду водню і нагріти на водяній бані.

4. *Виявлення аніона PO_4^{3-}* - розчином магnezіальної суміші або молібденовою рідиною.

5. *Виявлення аніона S^{2-}* - дією сульфатної або хлоридної кислот. Сірководень, що виділяється, виявляють по запаху або по почорнінню паперової смужки, змоченої ацетатом свинцю. Аніони S^{2-} заважають відкриттю іонів хлору і йоду, тому їх потрібно виділити шляхом додавання розчину сульфату цинку і нагріванням. Утворюється сульфід цинку, який виділяють фільтруванням або центрифугуванням.

6. *Виявлення аніона Cl^-* - дією нітрату срібла з наступним розчиненням осаду в розчині амоніаку і розкладом утвореної комплексної сполуки азотною кислотою.

7. *Виявлення аніона J^-* - хлорною водою

8. *Виявлення аніона NO_2^-* - дифеніламіном. Якщо в розчині присутні нітрит-аніони, то їх слід попередньо видалити за допомогою хлориду амонію.

9. *Виявлення аніона NO_3^-* - дією мінеральних кислот (виділення бурого газу) або йодидом калію, або сульфаніловою кислотою і а-нафтіламіном.

Контрольні питання:

1. Про що свідчить випадання осаду, коли додають хлорид барію до суміші аніонів I-III груп?
2. Про що свідчить випадання осаду, коли добавляють нітрат срібла до суміші аніонів I-III груп?
3. Чому в кислому середовищі не можуть перебувати CO_3^{2-} і SO_3^{2-} аніони? Підтвердіть рівняннями реакцій.
4. Чому розчин, в якому знаходиться NO_2^- аніони, забарвлюється в синій колір, якщо до нього додати розчин йодиду калію і крохмаль? Підтвердіть рівняннями реакції.
5. Назвіть причину обезбарвлення перманганату калію в розчині, в якому знаходиться SO_3^{2-} , NO_3^- , J^- , Cl^- аніони, і який має кислу реакцію середовища. Підтвердіть рівняннями реакцій.
6. Які гази виділяються з розчину, в якому знаходиться CO_3^{2-} , SO_3^{2-} , S^{2-} , NO_2^- аніони, коли добавляють кислоти?
7. Якими реакціями можна відкрити аніони I-III груп?

Завдання для самостійної роботи

1. Розрахуйте величини рН, при яких починається і закінчується осадження кобальт гідроксиду з 0,1М розчину Кобальт сульфату. $DP_{Co(OH)_2} = 2,0 \cdot 10^{-15}$.

2. Визначте добуток розчинності Стронцій карбонату, якщо його розчинність при 25°C дорівнює 0,001554г/л. $M_{SrCO_3} = 148\text{г/моль}$.
3. Визначте кількість грамів йонів Au^{3+} в насиченому розчині $Au(OH)_3$.
 $DP_{Au(OH)_3} = 10^{-53}$.
4. Розрахуйте кількість грамів йонів Ca^{2+} в насиченому розчині Кальцій ортоарсенату. $DP_{Ca_3(AsO_4)_2} = 6,8 \cdot 10^{-19}$.

Література для підготовки

1. Аналітична хімія: Якісний та кількісний аналіз : навчальний конспект лекцій / В.В. Болотов, О.М. Свечнікова, М.Ю. Голік та ін.; за ред. Проф. В.В. Болотова. – Вінниця : Нова Книга, 2011. – 424с.
(Режим доступу: https://books.google.com.ua/books?id=OD7zCQAAQBAJ&printsec=frontcover&hl=ru&source=gbs_ge_summary_r&cad=0#v=onepage&q&f=false)
2. Аналітична хімія. Якісний та кількісний аналіз : Навч. Посіб. / В. Малишев, А. Габ, Д. Шахнін . – В-во Університет "Україна", 2018. – 212 с.
3. Аналітична хімія. Задачі та вправи / М. Більченко, Р. Пшеничний. – В-во Університетська книга, 2015. – 205 с.
4. Сегеда А.С., Лабораторний практикум з аналітичної хімії. Якісний і кількісний аналіз: Навч. посіб. / А.С. Сегеда – К.: ЦУЛ, Фітосоціоцентр, 2004. – 280 с.
5. Слюсарська Т.В. Аналітична хімія. Якісний аналіз. Навч. пос. – Х.: ХДПУ, 2004. – 184с.
6. Аналітична хімія та аналіз харчової продукції / Р. Слободнюк, А. Горальчук. – В-во Кондор, 2018. – 336с.
7. Аналітична хімія. Якісний аналіз : навч. посіб. / Г. Зайцева, Т. Рева, О. Чихало. – В-во Медицина, 2017. – 280 с.
8. Сегеда А.С., Галаган Р.Л. Збірник задач і вправ з аналітичної хімії. Якісний аналіз. – К. : ЦУЛ, Фітосоціоцентр, 2002. – 429 с.

Лабораторне заняття № 15, 16, 17

АНАЛІЗ ТВЕРДОЇ РЕЧОВИНИ (КОНТРОЛЬНА ЗАДАЧА)

Мета: систематизувати та поглибити знання методів хімічного аналізу, сформувати навички аналізу суміші катіонів та аніонів, сформувати чітке уявлення про послідовність дій з аналізу твердої речовини, набути навички роботи з лабораторним обладнанням, приладами; оволодіти методикою експериментальних досліджень твердої речовини невідомого складу.

Теоретична частина:

Етапи аналізу твердої речовини

Практична частина:

Обладнання та реактиви: центрифуга, баня водяна, термометр лабораторний, фільтри паперові, набір пробірок скляних хімічних, піпетки, градуйовані на 10 мл, склянки скляні лабораторні з носиком на 100 і 250 мл, лійки скляні, лакмусовий папір; необхідні реактиви.

Для аналізу твердої речовини зазвичай беруть її 0,1-0,3 г. Перед тим, як приступити до аналізу твердої речовини, її необхідно подрібнити в фарфоровій ступці. Подрібнений матеріал ділять на три частини: перша – для аналізу катіонів, друга – для аналізу аніонів і третя – для перевірки чи повторення дослідів.

Аналіз починають з випробування речовини на розчинність в різних розчинниках спочатку на холоді, а потім, якщо необхідно, і при нагріванні. Для цього декілька крупинок речовини обробляють 10-12 краплями дистильованої води, перемішуючи скляною паличкою. Якщо речовина в гарячій воді не розчинилась, то пробують розчинити спочатку в 2н. розчині оцтової, а потім в 2н. розчині хлоридної кислоти. При негативному результаті розчинення проводять в концентрованих кислотах (соляній, азотній), в царській горілці, в розчині гідроксиду амонію.

В залежності від розчинності досліджуваної речовини застосовують різні варіанти аналізу.

Аналіз речовини, розчинної в воді

Беруть близько 0,05-0,1 г отриманої для аналізу речовини та розчиняють в 4-5 мл дистильованої води. За таблицею розчинності роблять висновок, які солі можуть бути наявні в розчині.

Перед тим, як почати аналіз, звертають увагу на забарвлення та реакцію розчину. За забарвленням розчину можна зробити попередній висновок про наявність чи відсутність тих чи інших іонів, наприклад: Cu^{2+} , Co^{2+} , Ni^{2+} , Fe^{3+} , Cr^{3+} , CrO_4^{2-} , $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$ та ін. Лужна реакція розчину свідчить про наявність в розчині гідроксидів чи солей сильних основ та слабких кислот (Na_2S , K_2CO_3 , CH_3COONa і т.д.). Кисла реакція вказує на наявність в розчині вільних кислот, кислих солей або солей сильних кислот та слабких основ (NH_4Cl , ZnCl_2 , AlCl_3 і т.д.). Нейтральна реакція вказує, що в розчині можуть бути солі сильних кислот та сильних основ (KCl , Na_2SO_4) або солі слабких кислот та слабких основ, схожих до $\text{NH}_4\text{CH}_3\text{COO}$.

Після попереднього дослідження розчину аналізу речовини приступайте до виявлення катіонів та аніонів.

Виявлення катіонів

З окремих проб розчину за допомогою групових реактивів визначте, катіони яких аналітичних груп наявні у розчині.

Випробування на катіони першої групи. До 3-4 крапель досліджуваного розчину додайте 2-3 краплі розчину карбонату натрію Na_2CO_3 . Якщо осад не випадає, то в розчині можуть бути присутні тільки катіони першої групи. В окремій пробі відкривають лише катіони першої групи.

Випробування на катіони другої групи. Якщо при дії карбонату натрію Na_2CO_3 на досліджуваний розчин випадає осад, то беруть нову пробу цього розчину (10-12 крапель) та додають 2-3 краплі 2н. розчину хлоридної кислоти. У випадку появи осаду додають соляну кислоту до повного осадження. Осад відділяють центрифугуванням, промивають водою та виявляють у ньому катіони другої групи.

Випробування на катіони третьої групи. До 2-3 крапель досліджуваного розчину додають стільки ж 2н. розчину сульфатної кислоти та нагрівають. Випадання осаду вказує на наявність катіонів третьої групи, які відкриваються характерними для них реакціями.

Випробування на катіони четвертої групи. Якщо при дії хлоридної та сульфатної кислот осадів не утворюється, то до 2-3 крапель досліджуваного розчину додають надлишок гідроксиду натрію (5-6 крапель). Розчинення осаду, що попередньо випав, свідчить про наявність катіонів четвертої групи.

Випробування на катіони п'ятої групи. Якщо при дії надлишку розчину гідроксиду натрію осад не розчиняється, це вказує про наявність катіонів п'ятої групи.

Випробування на катіони шостої групи. Якщо при дії на досліджуваний розчин надлишком амоніаку осад розчиняється, то це ознака наявності катіонів шостої групи.

Після цього приступають до виявлення катіонів.

Виявлення аніонів

Встановлення присутності тих чи інших катіонів в досліджуваному розчині значно полегшить виявлення аніонів. Користуючись таблицею розчинності, можна попередньо визначити наявність в досліджуваному розчині окремих аніонів. Наприклад, якщо сіль добре розчиняється у воді і в нейтральному водному розчині виявлений катіон Ba^{2+} , то цей розчин не може містити аніони SO_4^{2-} , CO_3^{2-} , SO_3^{2-} .

Попередньо визначивши наявність окремих груп аніонів, визначають їх відповідними груповими та характерними для них реакціями. В залежності від наявності тих чи інших аніонів та катіонів схеми аналізу можуть бути найрізноманітнішими. Наприклад, водний розчин досліджуваної речовини має нейтральну реакцію. При дії на окрему пробу його розчином хлоридної кислоти утворюється осад, який розчиняється в гарячій воді. Це дає змогу зробити висновок, що в розчині наявний катіон Pb^{2+} . Перевіряють катіон Pb^{2+} реакцією з йодидом калію KI. Далі виявляють аніони. Ними можуть бути лише аніони третьої групи, так як лише вони утворюють з катіоном Pb^{2+} розчинні в воді солі.

Випробування на аніони першої групи. До 2-3 крапель нейтрального або слаболужного розчину додають 2 краплі розчину хлориду барію. Якщо осад випадає, то присутні аніони першої групи.

Випробування на аніони другої групи. 2 краплі розчину підкислюють 2 краплями 2н. розчину азотної кислоти і додають краплю розчину нітрату срібла. Випадання осаду вказує на присутність аніонів другої групи.

Випробування на аніони третьої групи. Якщо при випробуванні на аніони першої та другої групи осади не випали, то це говорить про те, що наявні аніони третьої групи.

Аналіз речовини, нерозчинної у воді

За таблицею розчинності роблять висновок, що досліджувана речовина не може містити катіонів першої групи, оскільки солі, які вони утворюють розчинні у воді.

До крупинки речовини в пробірці додають 2н. розчин хлоридної кислоти та нагрівають. Якщо речовина не розчиняється в ній, то пробують розчинити її в 2н. розчині азотної чи сульфатної кислоти. Нові порції речовини обробляють концентрованою азотною чи соляною кислотою при нагріванні у витяжній шафі. Якщо речовина при цьому розчиняється, то отриманий розчин обережно випарюють до видалення надлишку кислот. Залишок розчиняють при нагріванні в невеликій кількості води, підкисленої соляною кислотою. При розчиненні речовин у кислотах звертають увагу на можливе виділення газів (CO_2^{2-} , SO_3^{2-} , H_2S), за якими можна судити про наявність аніонів CO_3^{2-} , SO_3^{2-} , S^{2-} .

Підібравши розчинник, приступають до аналізу за схемою, описаною при аналізі речовин, розчинних у воді. Слід мати на увазі, що отримані кислі розчини попередньо необхідно нейтралізувати. Якщо речовина розчиняється в соляній кислоті, то в розчині відсутні катіони Pb^{2+} , $[\text{Hg}_2]^{2+}$ і Ag^+ , розчинення речовини в сірчаній кислоті – ознака відсутності катіонів третьої групи. Виділення кульок газу при розчиненні речовини в кислотах вказує на те, що речовина є сіллю летких кислот.

Якщо речовина не розчинилася в воді, кислотах та в царській горілці, то вона може бути галогенідом срібла: AgCl , AgBr , AgI , сульфатом: BaSO_4 , SrSO_4 , CaSO_4 , PbSO_4 .

Розчинення сульфату свинцю PbSO_4 . До проби речовини додають надлишок гідроксиду натрію. В отриманому розчині виявляють катіон Pb^{2+} характерними реакціями.

Розчинення хлориду та броміду срібла AgCl , AgBr . До проби речовини додають надлишок розчину амоніаку.

В отриманому розчині виявляють катіон Ag^+ .

Розчинення йодиду срібла AgI . Пробу речовини піддають обробці розчином тіосульфату натрію $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$:



В отриманому розчині виявляють аніон I^- характерними реакціями.

Розчинення сульфатів BaSO_4 , SrSO_4 , CaSO_4 . Сульфати переводять в карбонати, розчиняють в оцтовій кислоті і в отриманому розчині виявляють катіони Ba^{2+} , Sr^{2+} , Ca^{2+} характерними реакціями.

Контрольні питання:

1. Дати характеристику дробного та систематичного ходу аналізу катіонів кислотно-основним методом. На конкретних прикладах розкрити їхню суть.
2. Які класифікації аніонів відомі і в чому суть аналізу іонів згідно цих класифікацій?
3. Реакції ідентифікації катіонів та аніонів.
4. Перерахувати катіони, що дають з амоніаком забарвлені сполуки.

- З якою метою проводять органолептичний контроль? Попередні проби.
- Поясніть хід аналізу суміші аніонів, які осаджуються розчином нітрату аргентуму, хлориду барію.
- Основні етапи систематичного ходу аналізу катіонів кислотно-основним методом, а також систематичного ходу аналізу аніонів.
- Катіони, леткі солі яких забарвлюють полум'я газового пальника. Вкажіть, в який колір вони забарвлюють полум'я.
- Назвіть катіони, які дають забарвлені аквакомплекси, вкажіть склад аквакомплексів, їхнє забарвлення.
- Яким чином можна перевести в розчин наступні сполуки: а) хлориди плумбуму, аргентуму та меркурію(I); б) сульфати стронцію, барію та плумбуму; в) сульфід меркурію(II), арсену(III, V).

Завдання для самостійної роботи

- Визначте, як зміниться концентрація йонів Co^{2+} в 0,1М розчині $[Co(NH_3)_4]Cl_2$, якщо до нього додати 1М розчин амоніаку. $K_H = 8,5 \cdot 10^{-6}$.
- Скільки молей амоніаку повинен вміщувати 1л 0,1М розчину $[Ag(NH_3)_2]NO_3$, щоб при додаванні до цього розчину 0,745г KCl не утворювався осад $AgCl$?
 $DP_{AgCl} = 1,78 \cdot 10^{-10}$, $K_H = 6,8 \cdot 10^{-8}$.
- Розрахуйте масу йонів Co^{2+} , що вміщує 1л 0,1М розчину $[Co(NH_3)_6]Cl_2$.
 $K_H = 1,25 \cdot 10^{-5}$.
- Обчисліть масову частку (%) і молярність розчину, отриманого шляхом змішування 200мл 50%-го розчину сульфатної кислоти густиною 1,4г/мл з 2л 10,6%-го розчину сульфатної кислоти густиною 1,07г/мл.

Література для підготовки

- Аналітична хімія: Якісний та кількісний аналіз : навчальний конспект лекцій / В.В. Болотов, О.М. Свечнікова, М.Ю. Голік та ін.; за ред. Проф. В.В. Болотова. – Вінниця : Нова Книга, 2011. – 424с.
(Режим доступу: https://books.google.com.ua/books?id=OD7zCQAAQBAJ&printsec=frontcover&hl=ru&source=gbs_ge_summary_r&cad=0#v=onepage&q&f=false)
- Аналітична хімія. Якісний та кількісний аналіз : Навч. Посіб. / В. Малишев, А. Габ, Д. Шахнін . – В-во Університет "Україна", 2018. – 212 с.
- Аналітична хімія. Задачі та вправи / М. Більченко, Р. Пшеничний. – В-во Університетська книга, 2015. – 205 с.
- Сегеда А.С., Лабораторний практикум з аналітичної хімії. Якісний і кількісний аналіз: Навч. посіб. / А.С. Сегеда – К.: ЦУЛ, Фітосоціоцентр, 2004. – 280 с.
- Слюсарська Т.В. Аналітична хімія. Якісний аналіз. Навч. пос. – Х.: ХДПУ, 2004. – 184с.
- Аналітична хімія та аналіз харчової продукції / Р. Слободнюк, А. Горальчук. – В-во Кондор, 2018. – 336с.
- Аналітична хімія. Якісний аналіз : навч. посіб. / Г. Зайцева, Т. Рева, О. Чихало. – В-во Медицина, 2017. – 280 с.
- Сегеда А.С., Галаган Р.Л. Збірник задач і вправ з аналітичної хімії. Якісний аналіз. – К. : ЦУЛ, Фітосоціоцентр, 2002. – 429 с.

