

МИНОБРНАУКИ РОССИИ
АСТРАХАНСКИЙ ГОСУДАРСТВЕННЫЙ УНИВЕРСИТЕТ

СОГЛАСОВАНО

Руководитель ОПОП

Е.И. Кондратенко
профессор, д.б.н.

А.Г. Тырков
профессор, д.х.н.

1 июня 2021 г.

УТВЕРЖДАЮ

Заведующий кафедрой ОНФХ

профессор, д.х.н. А.В. Великородов

03 июня 2021 г.

**РАБОЧАЯ ПРОГРАММА ДИСЦИПЛИНЫ
АНАЛИТИЧЕСКАЯ ХИМИЯ**

Составитель

Направление подготовки /
специальность

Направленность (профиль) ОПОП

Квалификация (степень)

Форма обучения

Год приема

Курс

**Семенова Е.Б. старший преподаватель
44.03.05 Педагогическое образование**

«Химия и Биология»

бакалавр

очноая

2020

2

Астрахань – 2021

1. ЦЕЛИ И ЗАДАЧИ ОСВОЕНИЯ ДИСЦИПЛИНЫ

1.1. Целью освоения дисциплины «Аналитическая химия» является ознакомление студентов с местом аналитической химии в системе наук, понимать роль химического анализа, владеть метрологическими основами анализа, знать существо реакций и процессов, используемых в аналитической химии, а также принципы и области использования основных методов химического анализа.

1.2. Задача аналитической химии - развитие теории химических и физико-химических методов анализа, процессов и операций в научном исследовании.

2. МЕСТО ДИСЦИПЛИНЫ В СТРУКТУРЕ ОПОП

2.1. Учебная дисциплина относится к профессиональному циклу Б1.В19.18

2.2. Для изучения данной учебной дисциплины необходимы следующие знания, умения, навыки, формируемые предшествующими дисциплинами:

- учебный курс логически связан с теоретическими основами общей химии и неорганической химии. Следовательно, «входные» знания и умения обучающегося связаны со знанием теоретических основ вышеобозначенной учебной химической дисциплины.

Знания: физико-химические свойства важнейших органических и неорганических соединений, законы кинетики и термодинамики, основы электрохимических превращений веществ, теоретических и практических основ методов и средств идентификации, обнаружения, разделения и концентрирования.

Умения: правильно оценивать возможности отдельных методов анализа, обоснованно выбирать соответствующий для решения конкретной задачи.

Навыки: использовать оборудования и приборы, математически обосновывать результаты исследования, критически оценивать полученные результаты; отбирать материал для теоретических занятий и лабораторных работ.

2.3. Перечень последующих учебных дисциплин, для которых необходимы знания, умения и навыки, формируемые данной учебной дисциплиной:

- коллоидная химия (коллоидные системы, коллоидные частицы в процессах осаждения и разделения)

- физическая химия (механизм химических реакций, использование физических и физико-химических процессов)

- химическая технология (аналитический контроль при технологическом контроле протекания промышленных процессов)

- органическая химия (механизм химических реакций, использование физических и физико-химических процессов).

Дисциплина встраивается в структуру ОП как с точки зрения преемственности содержания, так и с точки зрения непрерывности процесса формирования компетенций выпускника.

3. КОМПЕТЕНЦИИ ОБУЧАЮЩЕГОСЯ, ФОРМИРУЕМЫЕ В РЕЗУЛЬТАТЕ ОСВОЕНИЯ ДИСЦИПЛИНЫ

Процесс изучения дисциплины направлен на формирование элементов следующих компетенций в соответствии с ФГОС ВО и ОПОП ВО по данному направлению подготовки:

а) общепрофессиональных:

ОПК-8. Способен осуществлять педагогическую деятельность на основе специальных научных знаний

Таблица 1.
Декомпозиция результатов обучения

Код компетенции	Планируемые результаты освоения дисциплины (модуля)		
	Знать (1)	Уметь (2)	Владеть (3)

	8.1.-Демонстрирует специальные научные знания в т.ч. в предметной области.	8.2. Осуществляет трансформацию специальных научных знаний в соответствии с психофизиологическими, возрастными, познавательными особенностями обучающихся, в т.ч. с особыми образовательными потребностями. 8.3. Осуществляет урочную и внеурочную деятельность в соответствии с предметной областью согласно освоенному профилю (профилям) подготовки	8.4. Владеет методами научно-педагогического исследования в предметной области.
--	--	---	---

4. СТРУКТУРА И СОДЕРЖАНИЕ ДИСЦИПЛИНЫ

Объем дисциплины (модуля) составляет 3 и 4 зачетных единиц, в том числе 108 часов, выделенных на контактную работу обучающихся с преподавателем (из них 54 часа – лекции, 54 часа – лабораторные занятия), и 144 часа – на самостоятельную работу обучающихся

Таблица 2.
Структура и содержание дисциплины

№ п/п	Наименовани е радела (темы)	С е м е с т р	Нед еля сем ест ра	Контактная работа (в часах)			Самостоят. работа		Формы текущего контроля успеваемости <i>(по неделям семестра)</i> Форма промежуточной аттестации <i>(по семестрам)</i>
				Л	ПЗ	ЛР	КР	СР	
3 семестр									
Раздел 1 Качественный анализ									
1	Закон действия масс как теоретическая основа качественного анализа	3	1-3	3		3		12	Рейтинговая контрольная работа 1 Собеседование Лабораторная работа 1
2	Закон действия масс и процессы гидролиза и амфотерности	3	4-6	3		3		12	Рейтинговая контрольная работа 1 Собеседование Лабораторная работа 2
3	Закон действия масс и	3	7- 10	4		4		16	Рейтинговая контрольная работа 2 Собеседование

	гетерогенные процессы							Лабораторная работа 3
4	Комплексо-образование в аналитической химии	3	11-14	4		4		16 Рейтинговая контрольная работа 3 Собеседование Лабораторная работа 4
5	Окислительно-восстановительные процессы	3	15-17	3		3		12 Рейтинговая контрольная работа 4 Собеседование Лабораторная работа 5
6	Анионы и анализ сухого вещества	3	18	1		1		4 Собеседование Лабораторная работа 6
Итого третий семестр				18		18		72 Экзамен
4 семестр								
Раздел 2. Количественный анализ.								
7	Гравиметрический анализ	4	1-4	8		8		16 Рейтинговая контрольная работа 5 Собеседование Лабораторные работы 7,8
8	Метод кислотно-основного титрования	4	5-8	8		8		16 Рейтинговая контрольная работа 6 Собеседование Лабораторная работа 9
9	Методы окислительно-восстановительного титрования	4	9-12	8		8		16 Рейтинговая контрольная работа 7 Собеседование Лабораторная работа 10
10	Методы осаждения	4	13, 14	4		4		8 Собеседование
11	Комплексонометрия	4	15, 16	4		4		8 Рейтинговая контрольная работа 8 Собеседование Лабораторная работа 11
12	Физико-химические методы анализа	4	17, 18	4		4		8 Собеседование
Итого четвертый семестр				36		36		72 Экзамен
ИТОГО				72		72		144 экзамен 3, 4 семестр

Условные обозначения:

Л – занятия лекционного типа; ПЗ – практические занятия, ЛР – лабораторные работы;
КР – курсовая работа; СР – самостоятельная работа по отдельным темам.

Таблица 3.
Матрица соотнесения тем/разделов учебной дисциплины и формируемых в них компетенций

Темы, разделы дисциплины	Кол-во часов	Компетенции	
		ОПК-8	общее количес тво компете нций
Раздел 1 Качественный анализ			
Закон действия масс как теоретическая основа качественного анализа	18	+	1
Закон действия масс и процессы гидролиза и амфотерности	18	+	1
Закон действия масс и гетерогенные процессы	24	+	1
Комплексообразование в аналитической химии	24	+	1
Окислительно- восстанови-тельные процессы	18	+	1
Анионы и анализ сухого вещества	6	+	1
Раздел 2 Количественный анализ.			
Гравиметрический анализ	32	+	1
Метод кислотно-основного титрования	32	+	1
Методы окислительно-восстанови-тельного титрования	32	+	1
Методы осаждения	16	+	1
Комплексонометрия	16	+	1
Физико- химические методы анализа	16	+	1
Итого	252	12	12

Краткое содержание учебной дисциплины.

Раздел 1. Качественный анализ.

Тема 1. Закон действия масс как теоретическая основа качественного анализа

Применение закона действующих масс к обратимым реакциям. Уравнение константы химического равновесия. Основные положения теории электролитической диссоциации.

Взаимосвязь между степенью и константой ионизации слабых электролитов. Закон Разбавления В. Оствальда. Методика вычислений с использованием степени и константы ионизации.

Смещение ионных равновесий. Действие одноименного иона. Основные положения теории сильных электролитов. Электростатическое взаимодействие между ионами. Кажущаяся степень диссоциации. Активность и коэффициент активности. Ионная сила раствора. Методика вычисления ионной силы раствора и активности ионов с использованием приближенных значений коэффициентов активности и метода интерполяции.

Значение теории электролитической диссоциации в качественном анализе. Произведение воды и водородные показатель. Вычисление рН в растворах щелочей и оснований. Буферные системы и их значение в анализе. Вычисление рН буферных растворов.

Тема 2. Закон действия масс и процессы гидролиза и амфотерность

Гидролиз. Механизм гидролиза. Факторы, влияющие на процесс гидролиза. Константы и степень гидролиза. Вычисления константы и степени гидролиза солей.

Вычисление pH и pOH в растворах гидролизующихся солей. Значение гидролиза в качественном анализе.

Амфотерность гидроксидов. Теория амфотерности. Значение амфотерности в качественном анализе.

Тема 3. Закон действия масс и гетерогенные процессы

Произведение растворимости. Методика вычисления растворимости веществ по величине произведения растворимости. Влияние одноименных ионов на растворимость электролитов.

Солевой эффект. Дробное осаждение. Условия образования и растворения осадков. Превращение одних малорастворимых электролитов в другие. Условия протекания реакций обмена.

Тема 4. Комплексообразование в аналитической химии

Комплексные соединения, их состав и строение. Диссоциация комплексных соединений. Константа нестойкости. Применение комплексов в качественном анализе для открытия и разделения катионов.

Маскировка мешающих ионов. Подбор реагентов, разрушающих комплексные ионы. Вычисление концентраций продуктов диссоциаций комплексных соединений. Применение органических реактивов в качественном анализе.

Тема 5. Окислительно-восстановительные процессы

Значение реакций окисления-восстановления в анализе. Стандартный водородный электрод. Стандартные электродные и окислительно-восстановительные потенциалы. Направление окислительно-восстановительных реакций. Подбор эффективных окислителей и восстановителей для конкретных случаев анализа. Влияние pH среды и концентраций редокс-формы на протекание реакций

Тема 6. Анионы и анализ сухого вещества

Классификация анионов. Общая характеристика групп. Групповые реагенты. Анионы-окислители и анионы-восстановители. Открытие ионов при совместном присутствии. Анализ сухого вещества. Переведение веществ в раствор и ход анализа.

Раздел 2. Количественный анализ.

Тема 7. Гравиметрический анализ

Сущность гравиметрического анализа. Количественное выделение из раствора компонента в виде осадка. Осаждаемая и гравиметрическая формы осадка. Осадки кристаллические и аморфные. Выбор и расчет количества осадителя. Осадки кристаллические и аморфные. Выбор и расчет количества осадителя. Условия осаждения. Полнота осаждения. Созревание осадков. Чистота осадков. Адсорбция и окклюзия как причины загрязнения осадков. Промывание, высушивание и прокаливание осадков. Точность гравиметрического анализа. Расчеты в гравиметрическом анализе.

Тема 8. Метод кислотно-основного титрования

Объемный анализ. Сущность и методы объемного анализа. Необходимые условия для объемного анализа. Выражение концентраций в объемном анализе. Исходные вещества и требования к ним. Приготовление исходных и рабочих титрованных растворов. Вычисление в объемном анализе.

Сущность методов кислотно-основного титрования и область их применения. Ацидиметрия и алкалометрия. Кислотность и щелочность среды и водородный показатель. Точка нейтральности и конечная точка титрования. Индикаторы методов кислотно-основного титрования. Теория индикаторов. Интервалы окраски важнейших индикаторов. Различные случаи титрования. Титрование сильной кислоты щелочью, слабой кислоты щелочью и слабого основания сильной кислотой. Кривые титрования. Точка эквивалентности в различных случаях титрования. Выбор индикаторов для конкретных случаев. Индикаторные ошибки.

Тема 9. Методы окислительно-восстановительного титрования

Сущность и классификация методов редоксиметрии. Редоксипотенциалы и направление протекания реакций. Константы равновесия редокс-реакций. Кривые титрования. Индикаторы метода редоксиметрии.

Пермангонатометрия. Сущность метода и область его применения. Йодометрия. Определение окислителей и восстановителей йодометрическим методом. Рабочие растворы. Раствор тиосульфата и реакции йода с тиосульфатом. Источники ошибок в йодометрии.

Тема 10. Методы осаждения

Методы осаждения. Сущность и теоретические основы методов осаждения. Классификация методов осаждения. Прямое и обратное титрование. Метод Мора, Фаянса и Фольгарда. Область применения методов осаждения. Расчеты в методах осаждения.

Тема 11. Комплексонометрия

Сущность комплексонометрии. Комплексоны. Определение эквивалентной точки. Кривые титрования по методу комплексонометрии. Комплексонометрическое определение жесткости воды.

Тема 12. Физико-химические методы анализа

Электрогравиметрический метод анализа, его сущность и применение. Потенциометрический и кондуктометрический методы анализа. Полярографический метод анализа. Теоретические основы метода. Полярограф.

Оптические методы анализа. Закон Ламберта – Бугера – Бера. Фотоэлектрокалориметрия. Сущность метода и область применения. Поляриметрия и рефрактометрия. Сущность метода и область применения. Физические методы анализа. Эмиссионный спектральный анализ. Его сущность и применение.

5. ПЕРЕЧЕНЬ УЧЕБНО-МЕТОДИЧЕСКОГО ОБЕСПЕЧЕНИЯ ДЛЯ САМОСТОЯТЕЛЬНОЙ РАБОТЫ ОБУЧАЮЩИХСЯ

5.1. Указания по организации и проведению лекционных, и лабораторных занятий с перечнем учебно-методического обеспечения.

Лекционные занятия проводятся еженедельно в объеме 2 часа. Лабораторные занятия проводятся еженедельно в объеме 2 часа. По окончании изучения каждой темы студенты выполняют рейтинговые контрольные работы и проходят собеседования. По окончании прохождения курса студенты выполняют курсовую работу.

Перечень учебно-методического обеспечения для обучающихся по дисциплине:

а) основная литература:

1. Харитонов Ю. Я., Аналитическая химия : учебник / Ю. Я. Харитонов - М. : ГЭОТАР-Медиа, 2018. - 320 с. - ISBN 978-5-9704-4400-9 - Текст : электронный // ЭБС "Консультант студента" : [сайт]. - URL : <https://www.studentlibrary.ru/book/ISBN9785970444009.html> (ЭБС «Консультант студента»)

2. Васильев, В.П. Аналитическая химия: Лабораторный практикум: доп. М- вом образования РФ в качестве учеб.пособ. для вузов/ В.П.Васильев, Р.П. Морозова, Л.А. Кочиргина. - 2 –е изд.; перераб. и доб. - М.: Дрофа, 2004. - 416 с.

3. Аналитическая химия. Лабораторный практикум: учеб. пособие / А.Н. Трифонова, И.В. Мельситова - Минск : Выш. шк., 2013. Режим доступа: <http://www.studentlibrary.ru/book/ISBN9789850622464.html> (ЭБС «Консультант студента»)

4. Александрова Т.П., Аналитическая химия и физико-химические методы анализа : учеб. пособие / Александрова Т.П. - Новосибирск : Изд-во НГТУ, 2016. - 106 с. - ISBN 978-5-7782-3033-0 - Текст : электронный // ЭБС "Консультант студента" : [сайт]. - URL : <https://www.studentlibrary.ru/book/ISBN9785778230330.html> (ЭБС «Консультант студента»)

5. Моногарова О.В., Аналитическая химия. Задачи и вопросы : учеб. пособие / О.В. Моногарова, С.В. Мугинова, Д.Г. Филатова ; под ред. Т.Н. Шеховцовой. - М. : ГЭОТАР-Медиа, 2016. - 112 с. - ISBN 978-5-9704-3572-4 - Текст : электронный // ЭБС "Консультант

студента" : [сайт]. - URL : <https://www.studentlibrary.ru/book/ISBN9785970435724.html>
(ЭБС «Консультант студента»)

5.2. Указания для обучающихся по освоению дисциплины

Таблица 4.

Содержание самостоятельной работы обучающихся

Номер радела (темы)	Темы/вопросы, выносимые на самостоятельное изучение	Кол-во часов	Формы работы
Закон действия масс, как теоретическая основа качественного анализа	Взаимосвязь между степенью и константой ионизации слабых электролитов. Закон Разбавления В. Оствальда. Методика вычислений с использованием степени и константы ионизации. Смещение ионных равновесий. Действие одноименного иона. Основные положения теории сильных электролитов. Электростатическое взаимодействие между ионами. Кажущаяся степень диссоциации. Активность и коэффициент активности. Ионная сила раствора. Методика вычисления ионной силы раствора и активности ионов с использованием приближенных значений коэффициентов активности и метода интерполяции	12	Собеседование
Закон действия масс и процессы гидролиза и амфотерности	Амфотерность гидроксидов. Теория амфотерности. Значение амфотерности в качественном анализе.	12	Собеседование
Закон действия масс и гетерогенные процессы.	Условие образование и растворение осадков. Превращение одних малорастворимых электролитов в другие. Условие протекания реакций обмена	16	Собеседование
Комплексообразование в аналитической химии	Комплексные соединения, их состав и строение. Диссоциация комплексных соединений. Константа нестойкости. Применение комплексов в качественном анализе для открытия и разделения катионов	16	Собеседование
Окислительно-восстановительные процессы	Значение реакций окисления-восстановления в анализе. Стандартный водородный электрод. Стандартные электродные и окислительно-восстановительные потенциалы. Направление окислительно-восстановительных реакций.	12	Собеседование
Анионы и анализ сухого вещества.	Классификация анионов. Общая характеристика групп	4	Собеседование
Гравиметрический анализ	Осадки кристаллические и аморфные. Адсорбция и окклюзия как причины загрязнения осадков	16	Собеседование
Метод кислотно-основного титрования	Объемный анализ. Сущность и методы объемного анализа. Необходимые условия	16	Собеседование

	для объемного анализа. Выражение концентраций в объемном анализе. Исходные вещества и требования к ним. Приготовление исходных и рабочих титрованных растворов. Вычисление в объемном анализе		
Методы окислительно-восстановительного титрования	Сущность и классификация методов редоксиметрии. Редоксипотенциалы и направление протекания реакций. Константы равновесия редокс-реакций	16	Собеседование
Методы осаждения	Область применения методов осаждения	8	Собеседование
Комплексонометрия	Сущность комплексонометрии. Комплексоны	8	Собеседование
Физико-химические методы анализа.	Оптические методы анализа. Закон Ламберта – Бугера – Бера. Фотоэлектрокалориметрия. Сущность метода и область применения	8	Собеседование

5.3. Виды и формы письменных работ, предусмотренных при освоении дисциплины, выполняемые обучающимися самостоятельно.

Методические рекомендации к решению задач

Пример 1. При какой концентрации раствора CH_3COOH диссоциирована на 30%?

Дано: $\alpha = 30\% = 0,3$

Найти: C

Решение:

$$K = \frac{\alpha^2 C}{1 - \alpha}$$

$$C = \frac{1,75 \cdot 10^{-6} - 1,75 \cdot 10^{-6} \cdot 0,3}{0,3^2}$$

$$C = 1,35 \cdot 10^{-4} \text{ моль/л}$$

Ответ: $1,35 \cdot 10^{-4} \text{ моль/л}$

Пример 2. Вычислите константу и степень гидролиза 0,1 М раствора HCOONH_4 .

Дано: $C = 0,1 \text{ М}$

Найти: pH

Решение: $\text{HCOONH}_4 + \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{HCOOH} + \text{NH}_4\text{OH}$

$$pH = 7 - \frac{1}{2} pK_{\text{основания}} + \frac{1}{2} pK_{\text{кислоты}}$$

$$pH = 7 - 1/2 \cdot 4,755 + 1/2 \cdot 3,46 = 6,35$$

Ответ: 6,35

Пример 3. Вычислить произведение растворимости сульфата бария (BaSO_4) при комнатной температуре.

Решение.

1. По справочнику находим растворимость сульфата бария. Пусть растворимость сульфата бария BaSO_4 при комнатной температуре (20°C) равна 0,00245 г/л.

2. Чтобы вычислить $PP(\text{BaSO}_4)$, необходимо от растворимости, выраженной в граммах на литр насыщенного раствора, перейти к растворимости, выраженной в молях на литр. Для этого найденную величину 0,00245 делим на молекулярную массу электролита и находим молярную концентрацию сульфата бария:

$$[\text{BaSO}_4] = 0,00245/233,40 = 1,05 \cdot 10^{-5} \text{ (моль/л)}$$

3. Составляем уравнение диссоциации и вычисляем концентрацию каждого иона, исходя из 100-процентной диссоциации электролита:



Каждая молекула сульфата бария BaSO_4 образует при растворении по одному иону Ba^{2+} и SO_4^{2-} . Следовательно,

$$[\text{Ba}^{2+}] = [\text{SO}_4^{2-}] = [\text{BaSO}_4] = 1,05 \cdot 10^{-5}$$

4. На основе закона действия масс составляем общую приближенную формулу произведения растворимости, подставляем в нее найденные концентрации ионов и вычисляем их произведение:

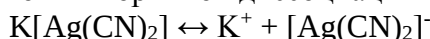
$$\text{ПР}(\text{BaSO}_4) = [\text{Ba}^{2+}][\text{SO}_4^{2-}] = (1,05 \cdot 10^{-5})^2 = 1,1025 \cdot 10^{-10}$$

Ответ: $1,1025 \cdot 10^{-10}$

Пример 4. Вычислить концентрацию ионов комплексообразователя и лиганда в 1 М растворе $\text{K}[\text{Ag}(\text{CN})_2]$, если $K_{\text{нест}} [\text{Ag}(\text{CN})_2]^- = 1,0 \cdot 10^{-21}$

Решение.

1. Напишем уравнение первичной и вторичной диссоциации комплекса:



2. К обратимому процессу вторичной ионизации применим закон действия масс и напишем уравнение константой нестойкости:

$$K_{\text{нест}} = \frac{[\text{Ag}^+][\text{CN}^-]^2}{[\text{Ag}(\text{CN})_2^-]} = 2,1 \cdot 10^{-21}$$

3. В полученном уравнении константы нестойкости примем $[\text{Ag}^+] = x$.

Тогда $[\text{CN}^-] = 2x$, а $[\text{Ag}(\text{CN})_2]^- = 1-x$.

4. Подставим найденные выражения концентраций в уравнение константы нестойкости и получим:

$$\frac{x(2x)^2}{1-x} = 1 \cdot 10^{-21}$$

5. Поскольку величина x в знаменателе по сравнению с концентрацией комплексного иона очень мала, то можно значение $1-x$ приравнять к 1. Тогда получим:

$$4x^3 = 1,0 \cdot 10^{-21}$$

$$x = [\text{Ag}^+] = \sqrt[3]{\frac{1 \cdot 10^{-21}}{4}} = 6,3 \cdot 10^{-8}$$

$$[\text{CN}^-] = 6,3 \cdot 10^{-8} \cdot 2 = 1,26 \cdot 10^{-7}$$

Ответ: $1,26 \cdot 10^{-7} \text{ М}$

6. ОБРАЗОВАТЕЛЬНЫЕ И ИНФОРМАЦИОННЫЕ ТЕХНОЛОГИИ

В соответствии с требованиями ФГОС ВО по направлению подготовки реализация компетентностного подхода предусматривает использование в учебном процессе активных и интерактивных форм проведения занятий. (компьютерных симуляций, деловых и ролевых игр, разбор конкретных ситуаций, психологические и иные тренинги, диспуты, дебаты, портфолио круглые столы и пр.) в сочетании с внеаудиторной работой с целью формирования и развития требуемых компетенций обучающихся. В рамках учебного курса предусмотрены мастер-классы экспертов и специалистов.

6.1. Образовательные технологии

Название образовательной технологии	Темы, разделы дисциплины	Краткое описание применяемой технологии
Интерактивный семинар	Закон действия масс как теоретическая основа качественного анализа	1. Мотивационный этап. Создание ситуации, в которой возникает желание изучать новый материал. Этап заканчивается формулировкой нескольких вопросов, которые охватывают ключевые понятия темы (степень и

		константа диссоциации сильных и слабых электролитов, активная концентрация, водородный показатель, гидролиз солей, степень и константа гидролиза, буферные системы и их значение в анализе) и выявляют возможное непонимание материала в при решение задач 2. Содержание занятия. Первый этап – сформулировать. Студенты самостоятельно изучают лекционные записи и материал данный в учебниках, формулируют свои ответы на заданные вопросы. Второй этап – поделиться. Студенты объединяются в пары и по очереди представляют друг другу свои решения, определяя и обсуждая способов получения буферных растворов с заданным значением pH, выяснения среды солей гидролизующихся по разному типу исправляя и поясняя решения друг друга. Третий этап – создать. Студенты вместе создают новое решение с учетом результатов обсуждения, которое включает в себя лучшие идеи. Четвертый этап – проверить. Работает вся группа. Несколько пар предоставляют свой отчет на заданные вопросы. Ошибки и спорные вопросы становятся началом коллективного обсуждения. Все студенты проверяют свои решения, вносят исправления, пояснения и дополнения. 3. Дидактические средства Карточки с упражнениями и задачами, тестовые задания 4. Контрольно-корректировочный этап. Осуществить анализ собственного опыта. Проведение тестирования студентов
Дискуссия по проведению систематического о хода анализа I и II групп катионов	Лабораторная работа «Анализ катионов I и II группы»	1. Мотивационный этап. Создание ситуации, закрепляющей новый материал. Формулировка познавательной задачи: поиск методов практического анализа смеси катионов I и II группы. 2. Содержание занятия. 1. Выполнение качественных реакций 2.Определение оптимальных условий проведения качественных реакций 3. Выбор хода анализа реальной смеси катионов I и II группы. 4.Определение состава смеси катионов. 3. Дидактические средства. Оборудование и химические реактивы, методическое пособие, ноутбук, интернет, тестовые задания. 4. Контрольно-корректировочный этап. Подведение итогов работы со студентами и определение ошибки в определяемой величине. Проведение тестирования студентов.
Проблемная лекция	Гетерогенные процессы.	1. Мотивационный этап. Создание проблемной ситуации при рассмотрении эксперимента по определению влияния некоторых факторов на растворимость осадков малорастворимых соединений. Известно, что одноименные ионы уменьшают растворимость осадка, но при увеличении их концентрации растворимость увеличивается 2. Разработка способа решения проблемы Конкретизация процессов, происходящих при

		растворении вещества. Выдвижение гипотез для их решения. Подведение к новым противоречиям в процессах растворения вещества. Формулировка условий разделения катионов основанных на реакциях гидролиза, выяснение условий усиления и подавления гидролиза. 3. Реализация найденного решения В результате рассмотрения процесса растворения осадка у студентов будет сформированы представления о влиянии на растворимость солевого эффекта, реакции комплексообразования и образования кислых солей. 4. Контрольно-корректировочный этап. Подведение итогов работы со студентами. Проведение тестирования студентов.
Проект Дискуссия по проведению систематического хода анализа III и IV групп катионов	Лабораторная работа «Анализ катионов III и IV группы	1. Мотивационный этап. Создание ситуации, закрепляющей новый материал. Формулировка познавательной задачи: поиск методов практического анализа смеси катионов III и IV группы. 2. Содержание занятия. 1. Выполнение качественных реакций 2. Определение оптимальных условий проведения качественных реакций 3. Выбор хода анализа с учетом реакций гидролиза реальной смеси катионов III и IV группы. 4. Определение состава смеси катионов. 3. Дидактические средства. Оборудование и химические реактивы, методическое пособие, ноутбук, интернет, тестовые задания. 4. Контрольно-корректировочный этап. Подведение итогов работы со студентами и определение ошибки в определяемой величине. Проведение тестирования студентов.
Проблемная лекция	Гидролиз	1. Мотивационный этап. Создание проблемной ситуации при рассмотрении эксперимента по применению реакций гидролиза в процессах разделения катионов в качественном анализе. Известно, что катионы, обладающие высоким поляризующим действием активно вступают в реакции гидролиза с образованием нерастворимых продуктов, что позволяет использовать эти реакции для отделения их от других катионов. 2. Разработка способа решения проблемы Конкретизация процессов, происходящих при растворении вещества. Выдвижение гипотез для их решения. Подведение к новым противоречиям в процессах растворения вещества. формулировка условий разделения катионов основанных на реакциях гидролиза, выяснение условий усиления и подавления гидролиза. 3. Реализация найденного решения. В результате рассмотрения процесса гидролиза у студентов будет сформированы представления о подразделении катионов на отдельные группы, использования реакций гидролиза для качественного анализа. 4. Контрольно-корректировочный этап. Подведение итогов работы со студентами. Проведение тестирования студентов.
Семинарское занятие Обучение в малых группах	Гетерогенные процессы	1. Подготовительный этап. Разбивка студентов на минигруппу (3-4 человека). Разделение вопросов для обсуждения. Распределение ролей. Состав группы: Докладчик представляет основной доклад по своему вопросу

		1. Выяснение условий образования осадков, 2. Выяснение условий растворения осадков, 3. Превращение одних малорастворимых соединений в другие . Докладчик обосновывает свою позицию. Содокладчик отвечает на вопросы представителей других групп по представленному докладу, отстаивает позицию своей группы. Оппонент кратко пересказывает позицию докладчика из другой группы, находит ее уязвимые, спорные места или ошибки, задает вопросы представителям других групп. Эксперт оценивает работу каждого участника. 2. Организационный этап. Напоминание правил преподавателем, установление регламента (в роли хронометриста преподаватель, представление и обсуждение докладов). 3. Рефлексивный этап. Обсуждение результатов 4. Дидактические средства. Ноутбук, интернет, демонстрационный эксперимент
Проблемная лекция	Окислительно-восстановительные процессы в качественном анализе	1. Мотивационный этап. Создание проблемной ситуации при рассмотрении выбора условий проведения качественных окислительно- восстановительных реакций.. Известно, что качественное определение иона марганца (II) проводится по реакции получения окра- шенного перманганат-иона, но так как перманганат-ион сам является сильным окислителем получить ее очень трудно, поэтому появляется вопрос подбора реагента- окислителя и выяснения оптимальных условий проведения реакций. 2. Разработка способа решения проблемы Конкретизация условий протекания окислительно- восстановительных процессов, выбор оптимального реагента с участием которого образуется окрашенный продукт. Выдвижение гипотез для их решения. Подведение к противоречию получения но- необходимого продукта. 3. Реализация найденного решения. В результате рассмотрения качественной окислительно- восстановительной реакции у студентов будет сформированы представления о влиянии среды, реакций комплексообразования и осаждения на значения окислительно-восстановительного потенциала. 4. Контрольно-корректировочный этап. Подведение итогов работы со студентами. Проведение тестирования студентов.
Дискуссия по проведению систематическо- го хода анализа V и VI групп катионов	Лабораторная работа «Анализ катионов V и VI группы»	1. Мотивационный этап. Создание ситуации, закрепляющей новый материал. Формулировка познавательной задачи: поиск методов практического анализа смеси катионов V и VI группы. 2. Содержание занятия. 1.Выполнение качественных реакций 2.Определение оптимальных условий проведения качественных реакций 3.Выбор хода анализа с учетом реакций комплексообразования реальной смеси катионов V и VI группы. 4.Определение состава смеси катионов. 3. Дидактические средства. Оборудование и химические реактивы, методическое пособие, ноутбук, интернет, тестовые задания.

		4. Контрольно-корректировочный этап. Подведение итогов работы со студентами и определение ошибки в определяемой величине. Проведение тестирования студентов.
Дискуссия по проведению систематического хода анализа смеси анионов	Лабораторная работа «Анализ смеси анионов»	1. Мотивационный этап. Создание ситуации, закрепляющей новый материал. Формулировка познавательной задачи: поиск методов практического анализа смеси анионов трех групп катионов. 2. Содержание занятия. 1.Выполнение качественных реакций 2.Определение оптимальных условий проведения качественных реакций 3.Выбор хода анализа с учетом реакций разного типа реальной смеси анионов. 4.Определение состава смеси анионов. 3. Дидактические средства. Оборудование и химические реактивы, методическое пособие, ноутбук, интернет, тестовые задания. 4. Контрольно-корректировочный этап. Подведение итогов работы со студентами и определение ошибки в определяемой величине. Проведение тестирования студентов
Дискуссия по проведению систематического хода анализа сухого вещества	Лабораторная работа «Анализ сухого вещества»	1. Мотивационный этап. Создание ситуации, закрепляющей новый материал. Формулировка познавательной задачи: поиск методов практического анализа сухого вещества. 2. Содержание занятия. 1.Проведение предварительных испытаний по определению растворимости вещества. 2.Определение среды в растворе исследуемого вещества. 3.Выбор хода анализа с учетом полученных предварительных результатов. 4.Определение состава анализируемого вещества. 3. Дидактические средства. Оборудование и химические реактивы, методическое пособие, ноутбук, интернет, тестовые задания. 4. Контрольно-корректировочный этап. Подведение итогов работы со студентами и определение ошибки в определяемой величине. Проведение тестирования студентов.
Проект «Влияние кислой среды на получение оптимальных размеров кристаллов осаждаемой формы»	Лабораторная работа «Определение содержания бария в кристаллогидрате хлорида бария»	1. Мотивационный этап. Создание ситуации, закрепляющей новый материал. Формулировка познавательной задачи: выбор условий для определения содержания бария методом осаждения из кристаллогидрата хлорида бария. 2. Содержание занятия. 1.Разбивка студентов на группы и разогрев (массаж пальцев, ушных раковин, кончика носа). 2.Определение проблемы (условия осаждения; промывания и фильтрования, высушивание и прокаливание осадка). 3.Генерация идей. 4.Анализ идей. 5.Поиск решения для реализации. 6.Проведение реакции осаждения сульфата бария, формирование осадка с целью получения крупнокристаллической формы, промывание и фильтрование осадка, высушивание и прокаливание, взвешивание и расчет результатов анализа. 3. Дидактические средства.

		Оборудование и химические реактивы, ноутбук, интернет, тестовые задания. 1. Контрольно-корректировочный этап. Подведение итогов работы со студентами и определение относительной ошибки в определении бария в кристаллогидрате хлорида бария. Проведение тестирования студентов.
Сформулировать –поделиться– создать – проверить	Лабораторная работа «Определение содержания кислот методом кислотно-основного титрования»	1. Мотивационный этап. Создание ситуации, в которой возникает желание изучать новый материал. Этап заканчивается формулировкой нескольких вопросов, которые охватывают ключевые понятия темы: способы выражения концентрации, приготовление растворов заданной концентрации методом разбавления и взятием точной навески твердого вещества, фиксирование точки эквивалентности, расчет результатов титрования. 2. Содержание занятия. Первый этап – сформулировать. Студенты самостоятельно изучают приемы кислотно-основного титрования, выбор условий и подбор индикатора, формулируют свои ответы на заданные вопросы. Второй этап – поделиться. Студенты объединяются в пары и по очереди представляют друг другу свои решения, определяя и обсуждая приготовление стандартных и рабочих растворов. Третий этап – создать. Студенты проводят количественный анализ содержания кислот в исследуемом растворе методом нейтрализации с учетом результатов обсуждения, которое включает в себя лучшие идеи. Четвертый этап – проверить. Работает вся группа. Несколько пар предоставляют свой отчет на заданные вопросы. Ошибки и спорные вопросы становятся началом коллективного обсуждения. Все студенты проверяют свои решения, вносят исправления, пояснения и дополнения. 3. Дидактические средства. Оборудование и химические реактивы, ноутбук, интернет, тестовые задания. 4. Контрольно-корректировочный этап. Осуществить анализ полученных результатов и определение их ошибки
Проблемная лекция	Окислительно-восстановительные процессы в количественном анализе	1. Мотивационный этап. Создание проблемной ситуации при рассмотрении выбора условий проведения качественных окислительно-восстановительных реакций.. Известно, что качественное определение иона марганца (II) проводится по реакции получения окрашенного перманганат-иона, но так как перманганат-ион сам является сильным окислителем получить ее очень трудно, поэтому появляется вопрос подбора реагента-окислителя и выяснения оптимальных условий проведения реакций. 2. Разработка способа решения проблемы Конкретизация условий протекания окислительно-восстановительных процессов, выбор оптимального реагента с участием которого образуется окрашенный продукт. Выдвижение гипотез для их решения. Подведение к противоречию получения необходимого продукта. 3. Реализация найденного решения..

		В результате рассмотрения качественной окислительно-восстановительной реакции у студентов будет сформированы представления о влиянии среды, реакций комплексообразования и осаждения на значения окислительно-восстановительного потенциала. 4. Контрольно-корректировочный этап. Подведение итогов работы со студентами. Проведение тестирования студентов.
Проект «Определение условий проведения перманганатометрического титрования восстановителей»	Лабораторная работа «Перманганато-метрия»	1. Мотивационный этап. Создание ситуации, закрепляющей новый материал. Формулировка познавательной задачи: определение условий проведения перманганатометрического титрования восстановителей. 2. Содержание занятия. 1.Разбивка студентов на группы и разогрев (массаж пальцев, ушных раковин, кончика носа). 2.Определение проблемы: создание условий для количественного титрования с участием перманганата калия. 3.Генерация идей. 4.Анализ идей. 5.Поиск решения для реализации. 6.Приготовление раствора перманганата калия и определение его концентрации по реакции со стандартным раствором восстановителя, проведение титрования в оптимальных условиях с учетом устойчивости веществ и характером получаемых продуктов, расчет содержания восстановителя по результатам перманганатометрического титрования. 3. Дидактические средства. Оборудование и химические реактивы, ноутбук, интернет, тестовые задания. 4. Контрольно-корректировочный этап. Выполнение контрольного титрования с целью определения содержания в стандартных растворах.
Проблемная лекция	Комплексонометрическое титрование	1. Мотивационный этап. Создание проблемной ситуации при рассмотрении выбора условий проведения комплексонометрического определения содержания некоторых ионов металлов. Известно, что жесткость воды определяется содержанием в воде ионов кальция и магния, в некоторых случаях необходимо определение или магниевой, или кальциевой жесткости, поэтому необходимо учитывать влияние различных факторов на их раздельное определение. 2. Разработка способа решения проблемы Конкретизация условий протекания реакций комплексообразования ЭДТА с ионами металлов зависимости от прочности комплекса металла с индикатором и с ЭДТА, учет влияния среды и побочных реакций. 3. Реализация найденного решения. В результате рассмотрения влияния различных факторов были определены условия титрования ионов магния и кальция, рассмотрены способы определения жесткости воды. 4. Контрольно-корректировочный этап. Подведение итогов работы со студентами. Проведение тестирования студентов

6.2. Информационные технологии

Интернет-ресурсы www.asu.edu.ru (представлены учебно-методические материалы для усвоения студентами курса;

Электронный образовательный ресурс по курсу «Аналитическая химия», представленный на платформе moodle по адресу <http://moodle.asu.edu.ru>

- использование возможностей Интернета в учебном процессе
- использование электронных учебников и различных сайтов
- использование возможностей электронной почты преподавателя
- использование средств представления учебной информации (проведение лекций и семинаров с использованием презентаций)

6.3. Перечень программного обеспечения и информационных справочных систем **-Лицензионное программное обеспечение**

Наименование программного обеспечения	Назначение
Adobe Reader	Программа для просмотра электронных документов
Платформа дистанционного обучения LMS Moodle	Виртуальная обучающая среда
Mozilla FireFox	Браузер
Microsoft Office 2013, Microsoft Office Project 2013, Microsoft Office Visio 2013	Пакет офисных программ
7-zip	Архиватор
Microsoft Windows 7 Professional	Операционная система
Kaspersky Endpoint Security	Средство антивирусной защиты
Google Chrome	Браузер
CodeBlocks	Кроссплатформенная среда разработки
Eclipse	Среда разработки
Far Manager	Файловый менеджер
Lazarus	Среда разработки
Notepad++	Текстовый редактор
OpenOffice	Пакет офисных программ
Opera	Браузер
Paint .NET	Растровый графический редактор
PascalABC.NET	Среда разработки
PyCharm EDU	Среда разработки

VLC Player	Медиапроигрыватель
VMware (Player)	Программный продукт виртуализации операционных систем
WinDjView	Программа для просмотра файлов в формате DJV и DjVu
Microsoft Security Assessment Tool. Режим доступа: http://www.microsoft.com/ru-ru/download/details.aspx?id=12273 (Free) Windows Security Risk Management Guide Tools and Templates. Режим доступа: http://www.microsoft.com/en-us/download/details.aspx?id=6232 (Free)	Программы для информационной безопасности

-Современные профессиональные базы данных, информационные справочные системы

Электронный каталог Научной библиотеки АГУ на базе MARK SQL НПО «Информ-систем». <https://library.asu.edu.ru>

Электронный каталог «Научные журналы АГУ»: <http://journal.asu.edu.ru/>

Универсальная справочно-информационная полнотекстовая база данных периодических изданий ООО "ИВИС". <http://dlib.eastview.com>

Имя пользователя: AstrGU Пароль: AstrGU

Электронно-библиотечная система elibrary. <http://elibrary.ru>

Корпоративный проект Ассоциации региональных библиотечных консорциумов (АРБИКОН) «Межрегиональная аналитическая роспись статей» (МАРС) - сводная база данных, содержащая полную аналитическую роспись 1800 названий журналов по разным отраслям знаний. Участники проекта предоставляют друг другу электронные копии отсканированных статей из книг, сборников, журналов, содержащихся в фондах их библиотек.

<http://mars.arbicon.ru>

Единое окно доступа к образовательным ресурсам <http://window.edu.ru>

Министерство науки и высшего образования Российской Федерации <https://minobrnauki.gov.ru/>

Министерство просвещения Российской Федерации <https://edu.gov.ru>

Официальный информационный портал ЕГЭ <http://www.ege.edu.ru>

Сайт государственной программы Российской Федерации «Доступная среда» <http://zhit-vmeste.ru>

Электронная библиотека «Астраханский государственный университет» собственной генерации на платформе ЭБС «Электронный Читальный зал – БиблиоТех». <https://biblio.asu.edu.ru>

Учетная запись образовательного портала АГУ

Электронно-библиотечная система (ЭБС) ООО «Политехресурс» «Консультант студента». Для факультета иностранных языков кафедры «Восточные языки». Многопрофильный образовательный ресурс «Консультант студента» является электронной библиотечной системой, предоставляющей доступ через сеть Интернет к учебной литературе и дополнительным материалам, приобретенным на основании прямых договоров с

правообладателями по направлению «Восточные языки». www.studentlibrary.ru.

Регистрация с компьютеров АГУ

Электронно-библиотечная система (ЭБС) ООО «Политехресурс» «Консультант студента». Многопрофильный образовательный ресурс «Консультант студента» является электронной библиотечной системой, предоставляющей доступ через сеть Интернет к учебной литературе и дополнительным материалам, приобретенным на основании прямых договоров с правообладателями. Каталог содержит более 15000 наименований изданий.

www.studentlibrary.ru. *Регистрация с компьютеров АГУ*

Электронная библиотечная система издательства ЮРАЙТ, раздел «Легендарные книги». www.biblio-online.ru, <https://urait.ru/>

Электронная библиотечная система IPRbooks. www.iprbookshop.ru

Электронно-библиотечная система BOOK.ru

7. ФОНД ОЦЕНОЧНЫХ СРЕДСТВ ДЛЯ ТЕКУЩЕГО КОНТРОЛЯ И ПРОМЕЖУТОЧНОЙ АТТЕСТАЦИИ

7.1. Паспорт фонда оценочных средств.

Таблица 5.

Соответствие изучаемых разделов, результатов обучения и оценочных средств

№ п/п	Контролируемые разделы дисциплины (модуля)	Код контролируемой компетенции (компетенций)	Наименование оценочного средства
1	Закон действия масс, как теоретическая основа качественного анализа.	ОПК-8	Собеседование Рейтинговая контрольная работа 1 Лабораторная работа 1
2	Закон действия масс и процессы гидролиза и амфотерности	ОПК-8	Собеседование Рейтинговая контрольная работа 1 Лабораторная работа 2
3	Закон действия масс и гетерогенные процессы.	ОПК-8	Собеседование Рейтинговая контрольная работа 2 Лабораторная работа 3
4	Комплексообразование в аналитической химии	ОПК-8	Собеседование Рейтинговая контрольная работа 3 Лабораторная работа 4
5	Окислительно-восстановительные процессы	ОПК-8	Собеседование Рейтинговая контрольная работа 4 Лабораторная работа 5
6	Анионы и анализ сухого вещества	ОПК-8	Собеседование Лабораторная работа 6
7	Гравиметрический анализ	ОПК-8	Собеседование Рейтинговая контрольная работа 5 Лабораторные работы 7,8
8	Метод кислотно-основного титрования	ОПК-8	Собеседование Рейтинговая контрольная работа 6 Лабораторная работа 9

9	Методы окислительно-восстановительного титрования	ОПК-8	Собеседование Рейтинговая контрольная работа 7 Лабораторная работа10
10	Методы осаждения	ОПК-8	Собеседование
11	Комплексонометрия.	ОПК-8	Собеседование Рейтинговая контрольная работа 8 Лабораторная работа11
12	Физико-химические методы анализа	ОПК-8	Собеседование

7.2. Описание показателей и критериев оценивания компетенций, описание шкал оценивания

Таблица 6.

Критерии оценивания результатов обучения

Шкала оценивания	Критерии оценивания
5 «отлично»	демонстрирует глубокое знание теоретического материала, умение обоснованно излагать свои мысли по обсуждаемым вопросам, способность полно, правильно и аргументированно отвечать на вопросы, приводить примеры
4 «хорошо»	демонстрирует знание теоретического материала, его последовательное изложение, способность приводить примеры, допускает единичные ошибки, исправляемые после замечания преподавателя
3 «удовлетворительно»	демонстрирует неполное, фрагментарное знание теоретического материала, требующее наводящих вопросов преподавателя, допускает существенные ошибки в его изложении, затрудняется в приведении примеров и формулировке выводов
2 «неудовлетворительно»	демонстрирует существенные пробелы в знании теоретического материала, не способен его изложить и ответить на наводящие вопросы преподавателя, не может привести примеры

Таблица 7

Показатели оценивания результатов обучения в виде умений и владений

Шкала оценивания	Критерии оценивания
5 «отлично»	демонстрирует способность применять знание теоретического материала при выполнении заданий, последовательно и правильно выполняет задания, умеет обоснованно излагать свои мысли и делать необходимые выводы
4 «хорошо»	демонстрирует способность применять знание теоретического материала при выполнении заданий, последовательно и правильно выполняет задания, умеет обоснованно излагать свои мысли и делать необходимые выводы, допускает единичные ошибки, исправляемые после замечания преподавателя
3 «удовлетворительно»	демонстрирует отдельные, несистематизированные навыки, не способен применить знание теоретического материала при выполнении заданий, испытывает затруднения и допускает ошибки при выполнении заданий, выполняет задание при подсказке преподавателя, затрудняется в формулировке выводов
2 «неудовлетворительно»	не способен правильно выполнить задание

7.3. Типовые контрольные задания или иные материалы, необходимые для оценки знаний, умений, навыков и (или) опыта деятельности

Тема 1. Закон действия масс, как теоретическая основа качественного анализа.

Собеседование

1. Как зависит степень диссоциации электролита от константы диссоциации и концентрации? Вывести соответствующую формулу.
2. В растворе, какой кислоты степень диссоциации кислоты наибольшая 0,1М CH_3COOH , 0,1М HCOOH , 0,1М HCN .
3. Как изменится степень диссоциации 0,1М CH_3COOH при добавлении к раствору кислоты: а) 0,1М CH_3COONa ; б) 0,1М HCl ?
4. Записать реакции автопротолиза воды и растворителя HSolv и выражение для констант автопротолиза. Каково значение рН дистиллированной свежеперегнанной воды при 25⁰С? Как изменится рН воды при повышении температуры?
5. В каком из следующих растворов: а) 0,1М NaOH ; 0,1М NH_3 ; 0,1М $\text{C}_5\text{H}_5\text{N}$; б) 0,1М HCl ; 0,1М CH_3COOH ; 0,1 М HCOOH – значение рН будет наибольшим ?
6. В каком из следующих растворов: а) 0,1М HCOOH ; 0,01М HCOOH ; 0,001М HCOOH – значение рН будет наибольшим? Привести формулу для расчёта равновесной концентрации ионов водорода в растворе кислоты.
7. Какой процесс следует считать доминирующим при расчёте равновесной концентрации ионов водорода в водном растворе H_3PO_4 : а) диссоциацию H_3PO_4 по первой ступени; б) диссоциацию H_3PO_4 по второй ступени; в) диссоциацию H_3PO_4 по третьей ступени; г) диссоциацию кислоты по схеме: $\text{H}_3\text{PO}_4 = 3\text{H}^+ + \text{PO}_4^{3-}$
8. Какой процесс следует считать доминирующим при расчёте равновесной концентрации аниона Sal в водном растворе салициловой кислоты: а) диссоциацию H_2Sal по первой ступени; б) диссоциацию H_2Sal по второй ступени; в) диссоциацию кислоты по схеме: $\text{H}_2\text{Sal} = 2\text{H}^+ + \text{Sal}^{2-}$
9. Какие растворы поддерживают постоянным заданное значение рН? Привести примеры.
10. Сколько мл 0,5% раствора соляной кислоты следует добавить к 25 мл 0,2 М раствора аммиака, чтобы получить раствор с рН=8,5
11. Какой величине должна соответствовать константа диссоциации, чтобы при концентрации $3 \cdot 10^{-3}$ М степень диссоциации была равна 5%?
12. В чем заключается эффект нивелирования?
13. Какой буферный раствор следует использовать чтобы поддерживать постоянную величину рН: а) 8-10, б) 3-5. ответ обосновать соответствующими уравнениями реакций и расчетами.

Лабораторная работа 1

Анализ катионов первой аналитической группы

1. Общая характеристика катионов I аналитической группы

К катионам I группы относят ионы щелочных металлов (K^+ , Na^+ , Li^+) и NH_4^+ .

Катионы щелочных металлов имеют законченные 2- или 8-электронные оболочки, подобные оболочкам инертных (благородных) газов. На внешнем электронном уровне находится 1 электрон, поэтому в сложных (гетероатомных) соединениях они проявляют только одну степень окисления +1. Для них характерны соединения с ионной связью (вспомните, NaCl , KNO_3) хорошо растворимые в воде, поэтому I группа не имеет группового реагента.

В водных растворах ионы щелочных металлов бесцветны, поскольку они не поглощают кванты света в видимой области спектра. Другое дело атомы щелочных металлов, образующиеся из ионов при нагревании в пламени горелки. Для перехода из основного в возбужденное состояние (переход электрона на более высокий

энергетический уровень) атомам щелочных металлов необходима сравнительно небольшая энергия. Примерно через 10^{-8} с, происходит переход в основное состояние (электрон возвращается на нижний энергетический уровень).

За счет выделения избыточной энергии в видимой области спектра пламя становится карминово-красным (Li^+), желтым (Na^+) или фиолетово-розовым (K^+).

Большинство образуемых этими элементами солей хорошо растворимы в воде. Особенно важна для анализа растворимость в воде их сульфидов, гидроксидов, карбонатов и хлоридов, что отличает первую группу катионов от всех остальных аналитических групп. Аналогично ведут себя и соли аммония.

Водные растворы солей катионов I группы бесцветны.

2. Реакции обнаружения катионов I аналитической группы

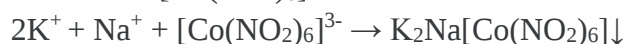
Цель работы: Изучение реакций обнаружения катионов I аналитической группы.

В ходе работы студенты получают практические навыки выполнения аналитических реакций, характерных для катионов I аналитической группы, осуществления контроля за кислотностью реакционной среды и температурными условиями протекания реакций, правильного и безопасного использования центрифуги для отделения осадков, проведения микрокристаллоскопического анализа.

2.1 Реакции K^+ -ионов

1. Реакция с гексанитрокобальтиатом (III) натрия

Гексанитрокобальтиат (III) натрия (кобальтинитрит натрия) $\text{Na}_3[\text{Co}(\text{NO}_2)_6]$ образует с ионами калия в нейтральной или слабокислой ($\text{pH} = 5$) среде желтый осадок преимущественного состава $\text{K}_2\text{Na}[\text{Co}(\text{NO}_2)_6]$:



Выполнение реакции:

1-2 капли раствора соли калия помещают в коническую пробирку и добавляют 1-2 капли раствора кобальтинитрита натрия и, если осадок не выпадет, дают постоять 2-3 минуты. Образуется хорошо различимый осадок желтого цвета, который отделяют от раствора на центрифуге.

ВНИМАНИЕ!!! Для проведения реакции следует использовать только свежеприготовленный раствор реагента (темно-желтого цвета); розовый цвет раствора свидетельствует о том, что реагент разложился и не пригоден для анализа.

При малой концентрации ионов K^+ осадок может не образоваться. В этом случае рекомендуется реакционную смесь охладить под струей водопроводной воды и потереть внутренние стенки пробирки стеклянной палочкой. Наличие после центрифугирования на дне пробирки желтого пятна осадка указывает на присутствие ионов калия.

Ион аммония образует аналогичный желтый осадок $(\text{NH}_4)_2\text{Na}[\text{Co}(\text{NO}_2)_6]$, отличие его от соответствующего соединения калия заключается в том, что он разлагается при нагревании. Реакцию следует проводить при нагревании, или в присутствии NH_4^+ обнаружение ионов калия проводят по п.2. Остальные катионы первой и второй групп проведению этой реакции не мешают.

2. Обнаружение K^+ -ионов в присутствии ионов NH_4^+ .

При обнаружении ионов калия в присутствии ионов аммония последние необходимо удалить, переведя их в гексаметиленetetрамин (уротропин) действием формальдегида в щелочной среде ($\text{pH} 10$):



Выполнение реакции:

В коническую пробирку помещают по 2-3 капли растворов солей калия и аммония, 5-6 капель формалина (40 % раствор формальдегида) и 1 каплю фенолфталеина. Затем осторожно по каплям добавляют раствор Na_2CO_3 до появления устойчивой красной окраски индикатора, что указывает на сильно щелочную среду ($\text{pH} > 10$), и полученную реакционную смесь около минуты нагревают на водяной бане. Затем раствор охлаждают под водопроводной водой, подкисляют уксусной кислотой до исчезновения красной окраски ($\text{pH} = 5$) и к 2-3 каплям полученного раствора добавляют 2-3 капли раствора кобальтинитрита натрия. Наблюдают образование желтого осадка по реакции. Если осадок не образуется, то протирают стенки пробирки стеклянной палочкой до помутнения раствора и отделяют выделившийся осадок на центрифуге.

3. Реакция с гидротартратом натрия, $\text{NaHC}_4\text{H}_4\text{O}_6$.

Гидротартрат натрия, $\text{NaHC}_4\text{H}_4\text{O}_6$ образует с ионом K^+ белый кристаллический осадок $\text{KHC}_4\text{H}_4\text{O}_6$, растворимый в HCl , KOH , в воде при нагревании и нерастворимый в CH_3COOH . Мешает ион NH_4^+ , образующий белый осадок с аналогичными свойствами.



Выполнение реакции:

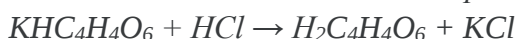
В пробирку внесите 5 капель раствора KCl , 5 капель раствора реагента. Для ускорения реакции можно потереть стенки пробирки палочкой с тупым кончиком. Убедитесь, что выпавший осадок кристаллический – быстро оседает на дно пробирки. Разделите содержимое пробирки на 4 части, перенеся 3 части капилляром в 3 чистые пробирки, и

– к 1-ой добавьте 5 капель воды и поставьте в горячую водяную баню – осадок растворился – почему?

Растворимость большинства веществ с повышением температуры увеличивается.

– ко 2-ой добавьте 5 капель 2М HCl – осадок растворился – почему?

HCl – кислота более сильная, чем винная $\text{H}_2\text{C}_4\text{H}_4\text{O}_6$. Осадок растворяется:



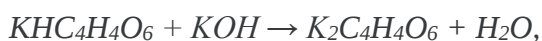
так из-за образования более слабой кислоты $\text{H}_2\text{C}_4\text{H}_4\text{O}_6$ равновесие осадок $\leftrightarrow$ раствор смещается вправо.

– к 3-ей добавьте 5 капель 2М CH_3COOH – осадок не растворился – почему?

CH_3COOH более слабая кислота, чем $\text{H}_2\text{C}_4\text{H}_4\text{O}_6$.

– к 4-ой добавьте 5 капель 2 М KOH – осадок растворился – почему?

В результате реакции



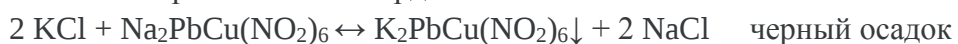
образуется слабый электролит – H_2O и равновесие осадок $\leftrightarrow$ раствор смещается вправо.

Условия обнаружения иона K^+ :

- а) достаточно большая концентрация K^+ в растворе;
- б) нейтральная или слабокислая ($\text{pH} 4-7$) среда;
- в) комнатная температура;
- г) отсутствие иона NH_4^+ .

4. Микрорископическая реакция.

“Тройной нитрит”, $\text{Na}_2\text{PbCu}(\text{NO}_2)_6$, реагент ярко-зеленого цвета, образует с ионом K^+ черные кубические кристаллы. Для ускорения реакции можно добавить несколько кристалликов твердого NaNO_2 .



Определению мешает NH_4^+ , так как он образует аналогичные черные кубические кристаллы.

Выполнение реакции:

На предметное стекло поместите 1 каплю раствора KCl , на некотором расстоянии от нее 1 каплю раствора NH_4Cl , подсушите на воздухе. К обоим каплям прибавьте по 1 капле реагента. Рассмотрев под микроскопом края каплей, убедитесь, что образовавшиеся кристаллы идентичны.

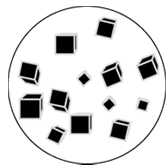


Рис.1. Кристаллы $\text{K}_2\text{PbCu}(\text{NO}_2)_6$

Условия обнаружения иона K^+ : отсутствие иона NH_4^+ .

5. Платинохлористоводородная кислота $\text{H}_2[\text{PtCl}_6]$

Платинохлористоводородная кислота $\text{H}_2[\text{PtCl}_6]$ дает в достаточно концентрированных растворах солей калия желтый кристаллический осадок хлороплатината калия:



Выполнение реакции:

В пробирку внесите 5 капель раствора KCl и 5 капель раствора реагента. Для ускорения реакции можно потереть стенки пробирки палочкой с тупым кончиком. Убедитесь, что выпавший осадок кристаллический – быстро оседает на дно пробирки.

Ион аммония дает аналогичный осадок.

6. Хлорная кислота HClO_4 дает белый осадок перхлората калия:



Выполнение реакции:

1-2 капли раствора соли калия помещают в пробирку, добавляют 3 капли хлорной кислоты. Наблюдают образование белого осадка.

7. Реакция окрашивания пламени.

Выполнение реакции:

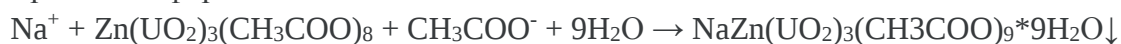
Чистую нихромовую проволочку смочите раствором KCl и внесите в пламя горелки (не забудьте, горячая зона пламени находится в верхнем конусе). Пламя окрасится в фиолетовый цвет.

Мешает Na^+ , окрашивающий пламя в интенсивный желтый цвет, но если рассматривать окраску пламени через индиговую призму (темно-синее стекло), Na^+ не мешает.

2.2 Реакции Na^+ -ионов

1. Реакция с цинкуранилацетатом (микрорисалоскопическая).

Цинкуранилацетат (раствор $\text{Zn}(\text{UO}_2)_3(\text{CH}_3\text{COO})_8$ в разбавленной уксусной кислоте) образует с ионами натрия желтый осадок натрийцинкуранилацетата тетраэдрической и октаэдрической формы:



Выполнение реакции:

На чистое и сухое предметное стекло помещают 1 каплю раствора хлорида натрия, 1 каплю воды и 1 каплю раствора цинкуранилацетата

Осторожно смешивают капли стеклянной палочкой и через 2-3 минуты рассматривают под микроскопом форму образовавшихся кристаллов, которые представляют собой правильные октаэдры или тетраэдры желтоватого цвета (рис.2).

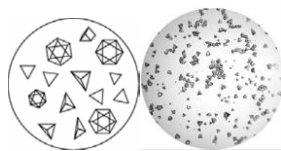
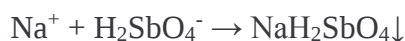


Рис.2. Кристаллы натрийцинкуранилацетата $\text{NaZn}(\text{UO}_2)_3(\text{CH}_3\text{COO})_9 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$

Эта реакция **специфична** для ионов натрия, присутствие других катионов I и II аналитических групп не мешает его обнаружению.

2. Реакция с дигидроантимонатом калия.

Дигидроантимонат калия KH_2SbO_4 (кислая калиевая соль ортосурьмяной кислоты H_3SbO_4) дает с растворами солей натрия белый кристаллический осадок дигидроантимоната натрия:



Выполнение реакции:

Для выполнения реакции к 2-3 каплям раствора соли натрия нужно прибавить равный объем раствора реагента и потереть стенки пробирки стеклянной палочкой. Убеждаются в том, что осадок кристаллический (Важный признак NaH_2SbO_4 ! По выпадению аморфного осадка нельзя делать заключения о присутствии Na^+ в растворе). Для этого раствор оставляют на некоторое время, чтобы осадок успел сформироваться, затем закрывают отверстие пробирки пробкой и переворачивают пробирку. На стенках будут заметны крупные кристаллы кубической формы.

При выполнении рассматриваемой реакции должны соблюдаться следующие условия:

- а) достаточно большая концентрация соли натрия;
- б) нейтральная реакция исследуемого раствора ($\text{pH} \approx 7$);
- в) ведение реакции на холоду, поскольку растворимость NaH_2SbO_4 сильно возрастает с повышением температуры.
- г) отсутствие иона NH_4^+ .

3. Реакция окрашивания пламени.

Выполнение реакции:

Чистую нихромовую проволочку смочите раствором NaCl и внесите в пламя горелки. Появится интенсивная, долго не исчезающая желтая окраска.

2.3 Реакции NH_4^+ -ионов

1. Реакция со щелочью

Едкие щелочи (NaOH , KOH) выделяют из растворов солей аммония при нагревании газообразный аммиак:



Выполнение реакции:

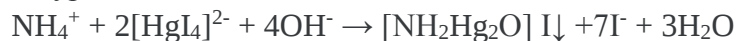
2-3 капли раствора соли аммония вносят в пробирку, осторожно, не касаясь стенок пробирки, добавляют 3-4 капли раствора NaOH или KOH , закрывают пробирку ватным тампоном и кладут сверху полоску универсальной индикаторной бумаги, смоченную дистиллированной водой.

Пробирку с полученной реакционной смесью нагревают на водяной бане, и выделяющийся аммиак обнаруживают по посинению универсальной индикаторной бумаги. Обнаружить аммиак можно также по запаху.

Реакция чувствительна, **специфична** и позволяет дробно обнаруживать ион аммония в присутствии катионов всех аналитических групп.

2. Реакция с реактивом Несслера.

Реактив Несслера (раствор $K_2[HgI_4]$ в KOH) в присутствии NH_4^+ -ионов образует характерный красно-бурый осадок:



Выполнение реакции:

1-2 капли раствора соли аммония помещают в пробирку, добавляют 5 капель воды и 2-3 капли реактива Несслера. Наблюдают образование красно-бурого осадка.

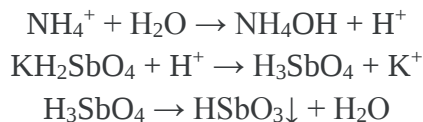
Проведению реакции мешают катионы других аналитических групп, образующие окрашенные осадки гидроксидов. Реакция очень чувствительная, однако, менее специфична, чем реакция со щелочью.

3. Отношение NH_4^+ к действию реагентов на K^+ и Na^+ .

Изучив важнейшие качественные реакции NH_4^+ , выясним как он относится к действию реагентов, применяемых при обнаружении K^+ и Na^+ . Это необходимо для понимания систематического хода анализа смеси катионов I группы.

а) $NaHC_4H_4O_6$, $Na_3[Co(NO_2)_6]$, $Na_2PbCu(NO_2)_6$ дают с NH_4^+ соответствующие осадки, по виду неотличимые от осадков, образуемых K^+ . Убедитесь в этом на опыте (для выполнения реакции с $NaHC_4H_4O_6$ следует брать достаточно концентрированный (насыщенный) раствор NH_4Cl). **Следовательно присутствие NH_4^+ мешает обнаружению K^+ .**

б) KH_2SbO_4 при взаимодействии с растворами солей аммония вследствие присущей им (благодаря гидролизу) кислой реакции может выделить белый аморфный осадок $HSbO_3$, образующийся по уравнениям:



Следовательно, присутствие NH_4^+ мешает также и обнаружению Na^+ этой реакцией.

Однако, применяя микрокристаллоскопическую реакцию с цинкуранилацетатом, Na^+ можно обнаружить в присутствии NH_4^+ .

Вывод: ион NH_4^+ мешает обнаружению K^+ и Na^+ , поэтому:

а) присутствие NH_4^+ в растворе следует установить, прежде чем приступить к обнаружению K^+ и Na^+ ;

б) если ион NH_4^+ обнаружен, он должен быть полностью удален из раствора.

Удаление иона NH_4^+

Способов удаления NH_4^+ много. Для удаления иона аммония обычно пользуются летучестью его солей при нагревании. Рассмотрим один из них, простой и надежный.

Анализируемый раствор досуха выпаривают в фарфоровой чашечке на песочной бане, прибавляют 2-3 капли HNO_3 (1:1) и вновь выпаривают досуха.

При повышенной температуре протекает реакция,



в результате которой, NH_4NO_3 необратимо разлагается с образованием летучих продуктов – N_2O и H_2O .

Полагается проверить полноту протекания реакции. Для этого сухой остаток растворяют в небольшом количестве воды и, взяв каплю полученного раствора,

выполняют реакцию обнаружения NH_4^+ с помощью реактива Несслера. Если реакция положительная, раствор в чашечке выпаривают досуха, обрабатывают сухой остаток HNO_3 и вновь проверяют полноту удаления NH_4^+ .

Тема 2. Закон действия масс и процессы гидролиза и амфотерности

Собеседование

1. Вычислить константу гидролиза, степень гидролиза и pH 1% раствора ацетата натрия.
2. Вычислить константу гидролиза, степень гидролиза и pH 0,1% раствора формиата натрия.
3. Вычислить константу гидролиза, степень гидролиза и pH 0,1% раствора цианида калия.
4. Вычислить константу гидролиза, степень гидролиза и pH 0,02 М раствора нитрата аммония.
5. Вычислить константу гидролиза, степень гидролиза и pH в 0,5 % растворе бромиды аммония.
6. Вычислить константу гидролиза, степень гидролиза и pH в 1,5 % растворе ацетата аммония.
7. Вычислить константу гидролиза, степень гидролиза и pH в 0,1 М растворе карбоната калия
8. Вычислить константу гидролиза, степень гидролиза и pH в 0,1 М растворе сульфида калия
9. Вычислить pH 0,1 М раствора NaHC_2O_4 .
10. Вычислить степень гидролиза и концентрацию цианид-иона в 0,03 М раствора цианида калия.
11. Может ли гидролиз гидро- и гидроксо- солей протекать более интенсивно, чем гидролиз соответствующей средней соли? Объяснить ответ и привести примеры.

Лабораторная работа 2

Анализ катионов второй и третьей аналитических групп

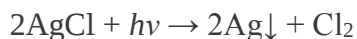
1. Общая характеристика катионов II аналитической группы

Ионы Ag^+ , Hg_2^{2+} и Pb^{2+} осаждаются хлороводородной кислотой с образованием малорастворимых хлоридов белого цвета. Это отличает их от всех остальных катионов и поэтому эти ионы в рамках кислотно-основной классификации выделяют в самостоятельную аналитическую группу под номером два (групповой реагент на II аналитическую группу – HCl). Большинство солей II аналитической группы мало растворимы в воде; растворимы только нитраты и ацетаты.

При действии разбавленной HCl на катионы II аналитической группы образуются белые малорастворимые хлориды AgCl , Hg_2Cl_2 , PbCl_2 . Они нерастворимы в воде и разбавленных HNO_3 и H_2SO_4 , однако могут частично растворяться в избытке HCl с образованием комплексных хлоридных ионов. Следовательно, при осаждении катионов II аналитической группы не следует сильно повышать концентрацию хлороводородной кислоты, которая является групповым реагентом.

Осадок PbCl_2 хорошо растворим в горячей воде, что используется для отделения PbCl_2 от хлоридов серебра и ртути в систематическом ходе анализе.

Хлорид серебра, который представляет собой аморфный творожистый осадок, на свету чернеет из-за разложения:



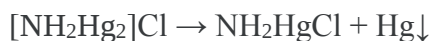
Хлорид серебра легко растворим в водных растворах NH_3 , $(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$ и KCN с образованием комплексных ионов $[\text{Ag}(\text{NH}_3)_2]^+$ и $[\text{Ag}(\text{CN})_2]^-$, а также в растворе $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ с образованием $[\text{Ag}(\text{S}_2\text{O}_3)_2]^{3-}$. Например:



Действие NH_4OH используется в ходе анализа для отделения AgCl от Hg_2Cl_2 . При действии NH_4OH белый осадок Hg_2Cl_2 превращается в белый комплексный амид ртути(I):



который быстро разлагается с образованием мелкодисперсной металлической ртути, что приводит к почернению осадка:



Амидосоединение ртути(II) NH_2HgCl белого цвета. Эту реакцию обычно используют для обнаружения ртути (I) в ходе анализа.

2. Реакции обнаружения катионов II аналитической группы

Цель работы: Изучение реакций обнаружения катионов II аналитической группы.

В ходе работы студенты получают практические навыки выполнения аналитических реакций, характерных для катионов II аналитической группы, осуществления контроля за кислотностью реакционной среды и температурными условиями протекания реакций, правильного и безопасного использования центрифуги для отделения осадков, проведения микрокристаллоскопического анализа.

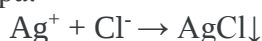
1 Реакции Ag^+ - ионов

Катионы серебра образуют с галогенид-ионами (Cl^- , Br^- , I^-) нерастворимые в азотной кислоте осадки – AgCl (белый), AgBr (бледно-желтый) и AgI (желтый) соответственно.

Осадок AgCl полностью растворяется в водном растворе аммиака (NH_4OH) с образованием аммиачного комплекса $[\text{Ag}(\text{NH}_3)_2]^+$. В отличие от хлорида серебра, бромид серебра незначительно растворим в растворе аммиака, а AgI не растворяется в NH_4OH .

1. Реакция с растворимыми хлоридами.

Растворимые хлориды (HCl , NaCl , KCl и т.д.) образуют с ионами серебра белый творожистый осадок хлорида серебра:



Если осадок AgCl растворить в водном растворе аммиака и полученный раствор подкислить азотной кислотой, то снова выпадает белый осадок хлорида серебра:



При действии на аммиачный раствор хлорида серебра иодида калия образуется желтый осадок AgI :



Выполнение реакции:

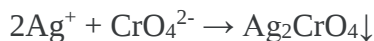
4-5 капль раствора нитрата серебра помещают в коническую пробирку и добавляют 2-3 капли раствора хлорида натрия. Наблюдают образование белого творожистого осадка. Затем осторожно по каплям при перемешивании добавляют 6М раствор NH_4OH до полного растворения осадка.

Половину полученного раствора переносят в чистую коническую пробирку и добавляют 3-4 капли 6М раствора азотной кислоты. Наблюдают образование белого осадка, который отделяют от раствора на центрифуге.

К оставшейся части раствора добавляют 3-4 капли раствора иодида калия. Наблюдают образование желтого осадка, который отделяют от раствора на центрифуге.

2. Реакция с хроматом калия.

Хромат калия K_2CrO_4 в нейтральной среде образует с ионами серебра кирпично-красный осадок хромата серебра:

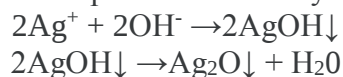


Осадок растворяется в азотной кислоте и гидроксиде аммония, но весьма трудно растворяется в уксусной кислоте.

Выполнение реакции:

2-3 капли раствора нитрата серебра помещают в пробирку и добавляют 1-2 капли раствора хромата калия. Наблюдают образование кирпично-красного осадка. Реакцию следует проводить при pH = 7. В щелочной среде выпадает осадок окиси серебра (Ag₂O). В аммиачной среде и в сильноокислой среде осадок не образуется.

3. Едкие щелочи NaOH и KOH дают с Ag⁺ бурый осадок Ag₂O, который образуется вследствие распада получающейся в первый момент неустойчивой гидроокиси серебра:



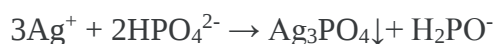
Растворение осадка в NH₄OH обусловлено образованием аммиачного комплекса серебра:



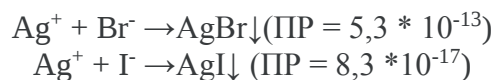
Растворение Ag₂O в NH₄OH необходимо вести в присутствии соли аммония, так как иначе возможно образование азида серебра Ag₃N, взрывающегося от малейшего сотрясения.

При действии NH₄OH на растворы солей серебра может также выпасть осадок Ag₂O, который, однако, сейчас же растворяется в избытке реагента.

4. Гидрофосфат натрия Na₂HPO₄ образует с Ag⁺ желтый осадок Ag₃PO₄, растворимый в HNO₃ и NH₄OH:



5. Растворы бромидов и иодидов (ионы Br⁻ и I⁻) дают с Ag⁺ и бледно-желтый осадок AgBr и желтый AgI:



В отличие от хлорида серебра (ПР = 1,78·10⁻¹⁰), иодид серебра нерастворим в NH₄OH, а бромид серебра растворяется в нем незначительно. Различное отношение их к NH₄OH связано с различием их произведений растворимости.

Если, однако, действовать на осадки растворами KCN или Na₂S₂O₃, образующими с Ag⁺ комплексы [Ag(CN)₂]⁻ и [AgS₂O₃]⁻, менее диссоциированные по сравнению с [Ag(NH₃)₂]⁺, то растворяются также AgBr и AgI. В этом можно убедиться на опыте, подействовав на отцентрифугированный осадок избытком раствора тиосульфата натрия Na₂S₂O₃.

6. Восстановление Ag⁺ до металлического серебра.

Ион Ag⁺ имеет сравнительно высокий стандартный потенциал (E₀ = 0,80 в.) и поэтому может быть восстановлен до металлического серебра различными восстановителями.

а) Восстановление формальдегидом HCOH.

Выполнение реакции:

В пробирку, очищенную от жира промыванием хромовой смесью и затем водой, помещают несколько капель раствора соли серебра и разбавляют 10 каплями воды. Туда же добавляют 8-10 капель 2 н. Раствора NH₄OH и несколько капель разбавленного раствора формальдегида (формалина). При погружении пробирки в горячую воду на стенках ее образуется блестящее зеркало металлического серебра:



б) Восстановление ионами Mn²⁺.



Реакцию обнаружения Ag⁺ проводят капельным методом.

Выполнение реакции:

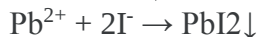
На полоску бумаги наносят каплю раствора HCl. В центр получившегося влажного пятна помещают капилляр с раствором соли серебра. При этом на бумаге образуется осадок AgCl. Осадок тщательно промывают, поставив в центр пятна капилляр, содержащий столько воды, сколько ее может быть удержано капиллярными силами. Держат капилляр до тех пор, пока диаметр пятна не увеличится в 2-3 раза. Затем

промытый осадок смачивают каплей раствора $Mn(NO_3)_2$ и действуют маленькой каплей концентрированного раствора $NaOH$. Признаком присутствия Ag^+ является моментальное почернение пятна при действии щелочи. **Предельное разбавление** 1 : 25 000.

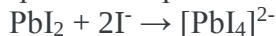
2 Реакции Pb^{2+} -ионов

1. Реакция с иодид-ионами.

Иодид-ионы I^- образуют с ионами свинца желтый осадок иодида свинца:



Осадок PbI_2 растворяется при нагревании в воде, в растворе уксусной кислоты, а в избытке иодид-иона образует растворимый тетраиодокомплекс:



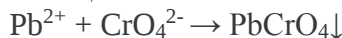
Выполнение реакции:

2-3 капли раствора нитрата свинца помещают в пробирку и добавляют 1-2 капли раствора иодида калия. Наблюдают образование желтого осадка.

Затем прибавляют 8-10 капель воды и 8-10 капель 2М раствора уксусной кислоты и смесь нагревают на водяной бане до растворения осадка. Быстро охлаждают пробирку с раствором под струей холодной воды и наблюдают выпадение осадка иодида свинца в виде блестящих золотистых кристаллов («золотой дождь»).

2. Реакция с хроматом калия.

Хромат калия K_2CrO_4 с ионами свинца в нейтральной или слабокислой среде образует желтый осадок хромата свинца:



Выполнение реакции:

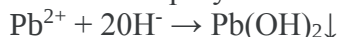
2-3 капли раствора нитрата свинца помещают в пробирку и добавляют 1-2 капли раствора хромата калия. Наблюдают образование желтого осадка.

Осадок легко растворяется в растворах едких щелочей:

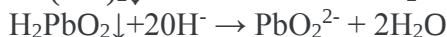
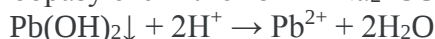


Осадок $PbCrO_4$ мало растворяется в разбавленной азотной кислоте. В аммиаке, уксусной кислоте, ацетате и тартрате аммония он практически нерастворим. Это одна из наиболее важных реакций Pb^{2+} .

3. Щелочи ($NaOH$, KOH) и NH_4OH с Pb^{2+} образуют белый осадок гидроокиси свинца:

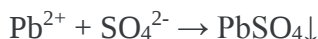


Осадок обладает амфотерными свойствами, т. е. растворяется в кислотах и щелочах. В последнем случае образуются плюмбиты Na_2PbO_2 или K_2PbO_2 :



В аммиаке осадок $Pb(OH)_2$ нерастворим.

4. Серная кислота и растворимые сульфаты (SO_4^{2-} -ион) осаждают Pb^{2+} в виде белого осадка $PbSO_4$:



Осадок растворим при нагревании в растворах едких щелочей вследствие образования плюмбитов, например:



Сульфат свинца также растворяется при нагревании с концентрированным (30%-ным) раствором CH_3COONH_4 или $(NH_4)_2C_4H_4O_6$:



Кислоты HCl и HNO_3 также значительно повышают растворимость $PbSO_4$.

Отсюда следует, что полное отделение Pb^{2+} в виде $PbSO_4$ возможно лишь после удаления из раствора указанных кислот.

Присутствие кислот не вызывает заметного растворения $BaSO_4$ вследствие значительно меньшей величины произведения растворимости $BaSO_4$ ($IP = 1,1 \cdot 10^{-10}$) по сравнению с величиной произведения растворимости $PbSO_4$ ($IP = 1,6 \cdot 10^{-8}$).

5. Гидрофосфат натрия Na_2HPO_4 образует белый осадок $\text{Pb}_3(\text{PO}_4)_2$:

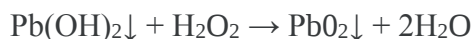


Фосфат свинца $\text{Pb}_3(\text{PO}_4)_2$ сравнительно мало растворим в разбавленной азотной и в уксусной кислотах, растворим в щелочах.

6. Реакция с бензидином ($\text{C}_{12}\text{H}_8(\text{NH}_2)_2$).

Выполнение реакции:

Смочив фильтровальную бумагу аммиачным раствором 3%-ной H_2O_2 , наносят на увлажненное место каплю исследуемого на Pb^{2+} раствора. Бумагу выдерживают в парах кипящей водяной бани. При этом образовавшаяся в результате взаимодействия соли свинца с NH_4OH гидроокись свинца окисляется перекисью водорода до двуокиси свинца (бурого цвета):



и в то же время разрушается избыток H_2O_2 .

Если затем влажное пятно на бумаге обработать каплей раствора уксуснокислого бензидина, то реагент окислится образовавшийся PbO_2 , и пятно посинеет. Предельное разбавление 1 : 33000.

Рейтинговая контрольная работа 1.

Закон действия масс как теоретическая основа качественного анализа. Закон действия масс и процессы гидролиза и амфотерности.

Вариант 1

1. Вычислить степень ионизации муравьиной кислоты в 0,48 М растворе ее, если $[\text{H}^+] = 0,01$ моль/л.
2. Определить $[\text{H}^+]$ в растворе, полученном при смешивании 30 мл 0,1 М раствора CH_3COOH и 50 мл 0,3 М раствора ацетата натрия.
3. Вычислить активную концентрацию OH^- в 0,01 М растворе KOH , учитывая ионную силу раствора.
4. Вычислить $[\text{H}^+]$, $[\text{OH}^-]$ и pH раствора, образовавшегося при смешивании 40 мл 0,05 М раствора HNO_2 и 10 мл 2 М раствора KNO_2 .
5. От каких факторов зависит степень электролитической диссоциации? Как ее увеличить? Как уменьшить?
6. Сколько мл 0,2 М раствора соляной кислоты нужно добавить к 50 мл 0,1 М раствора ацетата калия, чтобы получить раствор с pH=4?
7. Вычислить степень гидролиза, pH и равновесные концентрации ионов, образующихся при гидролизе 0,1 М раствора карботата аммония.
8. Сколько граммов нитрата свинца растворено в 1 л воды, если в результате гидролитического равновесия pH раствора равен 5,6?

Вариант 2

1. Вычислить $[\text{H}^+]$ в 6% растворе хлороводородной кислоты.
2. Вычислить молярную концентрацию раствора HCOOH , если в 250 мл его содержится 1,7 г HCOONa и $[\text{H}^+] = 3,6 \cdot 10^{-4}$ моль/л.
3. Вычислить концентрацию в моль/л раствора BaCl_2 , если ионная сила раствора его 0,09.
4. 100 мл 23 Н раствора HCOOH смешали с 30 мл 15 Н раствора формиата натрия. Определить pH смеси.
5. Как изменится степень диссоциации в растворе слабого электролита при нагревании раствора; при его длительном упаривании?
6. Сколько мл 0,1 М раствора едкого натра надо добавить к 50 мл 0,15 М раствора дигидрофосфата натрия, чтобы получить раствор с pH = 7,2?
7. Вычислить степень гидролиза, pH и равновесные концентрации ионов в 0,5 М растворе сульфида натрия.

8. Сколько граммов ацетата калия надо растворить в 250 мл воды, чтобы получить в результате гидролиза раствор с $\text{pH} = 8,5$?

Тема 3. Закон действия масс и гетерогенные процессы

Собеседование

1. Понизится или повысится растворимость AgBr при добавлении в раствор: а) $0,1\text{M KBr}$; б) $0,1\text{M KNO}_3$?
2. Одинакова ли растворимость MgF_2 и BaCO_3 , если известно, что их произведения растворимости близки между собой?
3. Растворимость, каких соединений – BaSO_4 , CaCO_3 , AgCl , ZnS , $(\text{MgOH})_2\text{CO}_3$ – не зависит от кислотности раствора? Почему?
4. В каком растворителе растворимость $\text{Mg}(\text{OH})_2$ максимальна и в каком минимальна: а) в воде; б) в растворе аммиака; в) в растворе аммонийной соли; г) в растворе минеральной кислоты?
5. В каком растворе будет более полное осаждение бария дихроматом: а) в $2\text{M CH}_3\text{COOH}$; б) в 2M HCl ; в) в $0,2\text{M CH}_3\text{COONa}$?
6. В каком растворе растворимость гидроксида магния больше: с $\text{pH} = 7,0$ или $\text{pH} = 10,0$?
7. При каком pH ($2,0$; $7,0$; $8,0$; $9,0$) растворимость CoS наибольшая? При каком наименьшая?
8. Почему CaCO_3 легко растворяется, а CaC_2O_4 не растворяется в разбавленной уксусной кислоте, хотя оба соединения имеют близкие ПР?
9. К $20,0\text{мл } 0,08\text{M Na}_3\text{AsO}_4$ прилили $30,0\text{ мл } 0,12\text{M AgNO}_3$. Какая масса мышьяка останется в растворе?
10. Какой объём $0,1\text{M } (\text{NH}_4)_2\text{C}_2\text{O}_4$ следует добавить в 1 л насыщенного водного раствора CaC_2O_4 для понижения его растворимости до $0,1\text{ мг/л}$?
11. Какова концентрация ионов магния в растворе $\text{Mg}(\text{OH})_2$, если $\text{pH} 11,5$?
12. При какой концентрации ионов магния начнётся выпадение осадка $\text{Mg}(\text{OH})_2$ из раствора, имеющего $\text{pH } 8,7$.
13. Раствор содержит $0,02\text{ моль/л Br}^-$ и $0,003\text{ моль/л I}^-$. Показать расчётом, можно ли разделить эти ионы при помощи осаждения солью свинца?
14. При каком минимальном pH начнёт выпадать осадок: а) FeS из $0,1\text{M FeSO}_4$; б) CoS из $0,02\text{M CoCl}_2$; в) MnS из $0,1\text{M MnCl}_2$ при насыщении раствора сероводородом ($\text{C}(\text{H}_2\text{S}) = 0,1\text{ моль/л}$).
15. Образуется ли осадок: а) $\text{Al}(\text{OH})_3$, если в $0,02\text{M AlCl}_3$ создать $\text{pH} = 3,2$; б) $\text{Fe}(\text{OH})_3$, если в $0,05\text{M FeCl}_3$ создать $\text{pH} = 2,5$?

Лабораторная работа 3

Анализ катионов третьей аналитических групп

1. Общая характеристика катионов III аналитической группы

К третьей аналитической группе катионов относятся ионы Ba^{2+} , Sr^{2+} и Ca^{2+} . Это S^2 -элементы второй группы периодической системы Д.И. Менделеева. Степень окисления у этих элементов постоянна и равна $+2$, они имеют устойчивые оболочки типа инертного газа. По сравнению с катионами S^1 -элементов их заряд больше, а радиусы меньше, что приводит к проявлению ими больших поляризующих свойств. Вследствие этого, катионы бария, стронция и кальция дают ряд малорастворимых соединений с многозарядными анионами - сульфатами, карбонатами, фосфатами и оксалатами. Наиболее приемлемо осаждение катионов третьей аналитической группы в виде сульфатов, что дает возможность практически полного отделения катионов III группы от первой и второй групп.

2. Реакции обнаружения катионов III аналитической группы

Цель работы: Изучение реакций обнаружения катионов III аналитической группы.

В ходе работы студенты получают практические навыки выполнения аналитических реакций, характерных для катионов III аналитической группы, осуществления контроля за кислотностью реакционной среды и температурными условиями протекания реакций, правильного и безопасного использования центрифуги для отделения осадков, проведения микрокристаллоскопического анализа.

1. Реакции Ba^{2+} -ионов

1. Реакция с дихроматом калия.

Дихромат калия $K_2Cr_2O_7$ образует с ионами бария желтый осадок $BaCrO_4$. В водном растворе дихромата имеется небольшое количество ионов CrO_4^{2-} , возникающих в результате равновесия:



При $pH = 5$ концентрация ионов CrO_4^{2-} достаточна для того, чтобы произведение растворимости для $BaCrO_4$ оказалось превышенным, и реакция протекает по уравнению:



В результате реакции в растворе накапливаются ионы водорода, что препятствует сдвигу равновесия вправо. Чтобы добиться полного осаждения хромата бария, к раствору следует добавить избыток ацетата натрия. Ацетат-ионы связывают ионы водорода в слабую уксусную кислоту ($CH_3COO^- + H^+ \leftrightarrow CH_3COOH$), которая с избытком CH_3COONa образует ацетатную буферную смесь, поддерживающую слабокислую среду с $pH = 5$.

В этих условиях ионы Sr^{2+} и Ca^{2+} не образуют осадков хроматов и обнаружению Ba^{2+} не мешают. Реакция также используется для отделения катионов стронция и кальция от ионов бария.

Выполнение реакции:

В пробирку помещают 3 капли раствора соли бария, добавляют 3 капли раствора CH_3COONa и 3 капли раствора $K_2Cr_2O_7$. Наблюдают образование желтого осадка.

Осадок $BaCrO_4$ образуется также при действии на растворы солей бария хроматом калия. Однако K_2CrO_4 дает с Sr^{2+} желтый осадок $SrCrO_4$, отличающийся от $BaCrO_4$ лишь растворимостью в уксусной кислоте. Поэтому для предупреждения образования $SrCrO_4$ реакцию ведут в присутствии CH_3COOH или лучше, ацетатной буферной смеси.

2. Реакция образования смешанных кристаллов.

Обнаружение ионов бария в этом случае основано на способности сульфата бария образовывать с перманганатом калия смешанные (изоморфные) кристаллы розового цвета вследствие близости параметров их кристаллических решеток:



Выполнение реакции:

2-3 капли раствора соли бария помещают в коническую пробирку и добавляют 2-3 капли раствора перманганата калия до образования устойчивой фиолетовой окраски. Затем приливают 8-10 капель 2 н. раствора H_2SO_4 , несколько капель 3 % раствора H_2O_2 до обесцвечивания реакционной смеси и образовавшийся осадок отделяют от раствора на центрифуге. Наблюдают розовый цвет осадка.

В отличие от Ba^{2+} ионы стронция смешанных кристаллов не образуют и в результате реакции выделяется белый осадок сульфата стронция. Осадок $CaSO_4$ вследствие его значительной растворимости ($PP = 2,5 \cdot 10^{-5}$) не образуется.

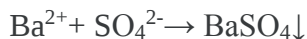
3. Реакция окрашивания пламени.

Чистую нихромовую проволочку смочите раствором $BaCl_2$ и внесите в пламя горелки. Пламя окрасится в желто-зеленый цвет.

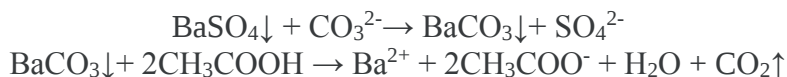
4. Карбонат аммония, $(NH_4)_2CO_3$, образует с ионом Ba^{2+} белый осадок

$BaCO_3$, нерастворимый в NH_4Cl (проверьте, это важно!).

5. Серная кислота и растворимые сульфаты (SO_4^{2-} -ионы) образуют с Ba^{2+} белый осадок $BaSO_4$:



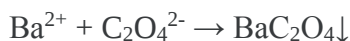
Сульфат бария — малорастворимая соль сильной кислоты, нерастворим в кислотах; BaSO₄ переводят в раствор, превратив его в BaCO₃, который затем растворяют в кислоте:



Практически это превращение осуществляют, например, путем нагревания BaSO₄ с насыщенным раствором карбоната натрия (*мокрый способ*).

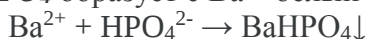
Поскольку, однако, BaSO₄ менее растворим, чем образующийся при реакции BaCO₃, эта реакция обратима и может быть доведена до конца лишь при многократной обработке осадка раствором Na₂CO₃. При такой обработке жидкость (содержащую образовавшиеся при реакции SO₄²⁻-ионы) сливают с осадка и заменяют ее свежей порцией раствора Na₂CO₃ и т. д.

6. Оксалат аммония (NH₄)₂C₂O₄, т. е. соль аммония и щавелевой кислоты, образует с Ba²⁺ белый осадок Ba₂C₂O₄:



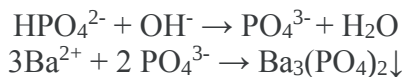
Осадок растворяется в HCl и HNO₃, а при нагревании — также и в концентрированной CH₃COOH.

7. Гидрофосфат натрия Na₂HPO₄ образует с Ba²⁺ белый осадок BaHPO₄:



растворимый в HCl, HNO₃ и CH₃COOH.

Если вести реакцию в присутствии щелочей или аммиака, HPO₄²⁻ превращается в PO₄³⁻ и осаждается средняя соль:

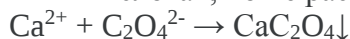


Отношение этого осадка к кислотам такое же, как и BaHPO₄.

2. Реакции Ca²⁺-ионов

1. Реакция с оксалатом аммония (фармакопейная).

Оксалат аммония (NH₄)₂C₂O₄ образует с ионами кальция белый осадок оксалата кальция, растворимый в минеральных кислотах, но не растворимый в уксусной кислоте:



Выполнение реакции:

В пробирку помещают 2-3 капли раствора соли кальция (не следует брать насыщенный раствор сульфата кальция!!!) и добавляют 2-3 капли раствора оксалата аммония. Наблюдают образование белого кристаллического осадка.

Реакции мешает присутствие ионов Ba²⁺, Sr²⁺ и Mg²⁺, дающие аналогичные осадки. В присутствии ионов бария реакцию на кальций выполняют в уксуснокислой среде при нагревании, т.к. оксалат бария растворим в горячей уксусной кислоте, а оксалат кальция нерастворим.

2. Реакция окрашивания пламени.

Чистую нихромовую проволочку смочите раствором CaCl₂ или Ca(NO₃)₂ и внесите в пламя горелки. Пламя окрасится в кирпично-красный цвет.

3. Карбонат аммония, (NH₄)₂CO₃, образует с ионом Ca²⁺ белый осадок CaCO₃, нерастворимый в NH₄Cl (проверьте, это важно!).

4. Микрорископическая реакция.

Реакция основана на образовании катионами кальция с сульфат-ионами кристаллов гипса CaSO₄*2H₂O игольчатой формы:



Выполнение реакции:

На предметное стекло помещают 1 каплю раствора соли кальция, добавляют 1 каплю 2 н. раствора H₂SO₄ и осторожно нагревают на плитке до появления белой каемки на границе капли. Затем наблюдают под микроскопом образовавшиеся крупные кристаллы гипса CaSO₄*2H₂O игольчатой формы, в виде сросшихся пучков.

Реакции мешает присутствие ионов Ba^{2+} и Sr^{2+} , образующие белые осадки сульфатов бария и стронция.

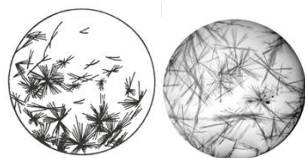
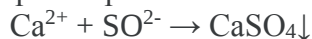


Рис. Кристаллы гипса $CaSO_4 \cdot 2H_2O$

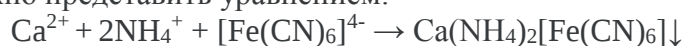
5. Растворимые сульфаты (SO_4^{2-} -ионы) осаждают белый осадок $CaSO_4$ только в сравнительно концентрированных растворах солей кальция:



Осадок растворим в $(NH_4)_2SO_4$ вследствие образования комплексной соли $(NH_4)_2[Ca(SO_4)_2]$. Гипсовая вода с растворами солей кальция мутит не дает (отличие от Ba^{2+} и Sr^{2+}).

6. Гексацианоферрат(II) калия $K_4[Fe(CN)_6]$ дает возможность обнаружить Ca^{2+} в присутствии Sr^{2+} , а также разделить эти катионы.

Реакцию можно представить уравнением:

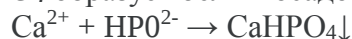


Реакцию ведут при pH= 9, т. е. в присутствии аммонийной буферной смеси.

Выполнение реакции:

К 1-2 каплям исследуемого раствора прибавляют по капле растворов NH_4Cl и NH_4OH , нагревают и осаждают примерно равным объемом насыщенного раствора $K_4[Fe(CN)_6]$. Выпадает белый кристаллический осадок $Ca(NH_4)_2[Fe(CN)_6]$ *нерастворимый в уксусной кислоте*. Это позволяет отличать его от $SrCO_3$, который может образоваться в присутствии $(NH_4)_2CO_3$, содержащемся в аммиаке, применяемом при реакции. Ион Ba^{2+} при значительной концентрации может также дать осадок с $K_4[Fe(CN)_6]$. Поэтому в присутствии Ba^{2+} применять эту реакцию для обнаружения Ca^{2+} не следует.

7. Гидрофосфат натрия Na_2HPO_4 образует белый осадок гидрофосфата кальция:



растворимый в кислотах (в том числе и в уксусной кислоте).

3. Реакции Sr^{2+} -ионов

1. Серная кислота и растворимые сульфаты образуют белый осадок $SrSO_4$ практически нерастворимый в кислотах (почему?), его можно перевести в раствор так же, как и $BaSO_4$. Вследствие меньшей растворимости $SrCO_3$ по сравнению с $SrSO_4$, сульфат стронция превращается в карбонат несравненно легче, чем $BaSO_4$.

2. Реакция с гипсовой водой.

Гипсовая вода (насыщенный раствор $CaSO_4$) образует с ионами стронция белый осадок (муть) $SrSO_4$:

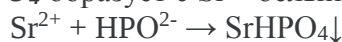


Выполнение реакции:

4-5 капель раствора соли стронция (не следует брать насыщенный раствор сульфата стронция!!!) помещают в пробирку, добавляют 4-5 капель гипсовой воды и полученную реакционную смесь нагревают на водяной бане в течение 4-5 минут. Наблюдают появление незначительного помутнения раствора.

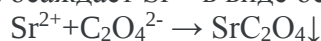
Обнаружению стронция по этой реакции мешает присутствие ионов Ba^{2+} , которые с гипсовой водой мгновенно образуют обильный белый осадок сульфата бария.

3. Гидрофосфат натрия Na_2HPO_4 образует с Sr^{2+} белый осадок гидрофосфата стронция:



растворимый в кислотах (в том числе и в уксусной кислоте).

4. Оксалат аммония $(NH_4)_2C_2O_4$ осаждает Sr^{2+} в виде белого осадка SrC_2O_4 :



растворимого в минеральных кислотах, а при нагревании в концентрированной уксусной кислоте.

5. Обнаружение Sr^{2+} и Ba^{2+} капельной реакцией с родизонатом натрия $\text{Na}_2\text{C}_6\text{O}_6$.

Выполнение реакции:

На фильтровальную бумагу помещают каплю нейтрального раствора соли стронция и действуют каплей водного раствора родизоната натрия. При этом на бумаге появляется красно-бурое пятно осадка родизоната стронция SrC_6O_6 . При смачивании пятна каплей разбавленной HCl осадок растворяется и пятно исчезает.

С родизонатом Ba^{2+} образует такой же красно-бурый осадок родизоната бария BaC_6O_6 , который, однако, легко отличить от родизоната стронция, так как при действии HCl этот осадок становится розово-красным вследствие превращения в кислый родизонат бария.

Реакция очень удобна для дробного обнаружения Sr^{2+} и Ba^{2+} в присутствии всех остальных катионов III, II и I аналитических групп (катионы других групп должны отсутствовать).

Выполнение реакции:

На полоску бумаги помещают каплю нейтрального исследуемого раствора и смачивают каплей раствора родизоната. Рядом наносят на бумагу каплю раствора родизоната и сравнивают окраски. Если они одинаковы, ни Ba^{2+} , ни Sr^{2+} в растворе нет. Если появляется красно-бурая окраска пятна, его смачивают каплей 0,5 н. раствора HCl . Обесцвечивание пятна указывает на отсутствие Ba^{2+} и присутствие Sr^{2+} . Если же пятно краснеет (точнее - розовеет), - присутствует Ba^{2+} .

Для обнаружения Sr^{2+} в этом случае проделявают следующее испытание. Полоску бумаги смачивают раствором K_2CrO_4 и наносят в центр пятна каплю исследуемого раствора. При этом Ba^{2+} осаждается в виде BaCrO_4 , который с родизонатом не реагирует, тогда как хромат стронция с родизонатом реагирует вследствие большей растворимости.

Чтобы быть уверенным в полноте осаждения, пятно еще раз смачивают K_2CrO_4 , после чего обрабатывают его каплей родизоната. В присутствии Sr^{2+} пятно легко окрашивается в красновато-бурый цвет, при его отсутствии — в оранжевый (окраска контрольного пятна, образовавшегося при нанесении на бумагу капли реагента).

6. Микрористаллоскопическая реакция.

Выполнение реакции:

Каплю исследуемого раствора соли стронция досуха выпаривают на предметном стекле. Сухой остаток растворяют в капле 2%-ного раствора $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$ и снова выпаривают досуха. После охлаждения прибавляют 2 капли 0,05 н. раствора CH_3COOH и в полученный прозрачный раствор вносят кристаллики KNO_2 . Спустя несколько минут (быстрее при слабом подогревании капли) по краям образуются мелкие сине-зеленые кубики тройного нитрита $\text{K}_2\text{SrCu}(\text{NO}_2)_6$. Предельное разбавление 1 : 10 000.

Ионы Ba^{2+} Ca^{2+} дают кристаллы зеленого цвета. Форма их отличается от формы кристаллов соли стронция.

7. Реакция окрашивания пламени.

Летучие соли стронция окрашивают бесцветное пламя в характерный карминово-красный цвет.

Рейтинговая контрольная работа 2

Вариант 1

1. Одинакова ли растворимость MgF_2 и BaCO_3 .
2. Пользуясь величинами ПР солей AgCl и AgBr определите, в каком из насыщенных растворов этих солей соджржится больше ионов Ag^+ .
3. Вычислить ПР Ag_2CrO_4 , если в 500 мл воды растворили 0,011 г Ag_2CrO_4 .
4. Выпадает ли осадок $\text{Mg}(\text{OH})_2$ при действии на 0,2 М раствор MgSO_4 равным объемом: 1) 0,2 М раствором NH_3 ; 2) смеси растворов 0,2 М NH_3 и 2 М NH_4OH ?
5. Выпадает ли осадок CaF_2 в растворе, содержащем 10^{-3}M CaCl_2 , 0,1 М NaF и 0,5 г-ион/л H^+ ?

- В каком случае следует использовать для расчета растворимости концентрационное или условное значение ПР: а) CaCO_3 в воде; б) CaCO_3 в разбавленном растворе HCl ; в) CaCO_3 в растворе CH_3COOH ?
- При какой концентрации ионов $\text{Fe}(\text{III})$ в растворе начнет выпадать осадок $\text{Fe}(\text{OH})_3$, если в растворе содержится $2 \cdot 10^{-1}$ М раствор аммиака и 2 М раствор хлорида аммония?

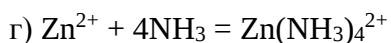
Вариант 2

- Влияние pH на растворимость.
- К 125 мл насыщенного раствора сульфата свинца прибавлено 5 мл 5% раствора сульфата калия. Сколько г-ионов свинца останется в растворе?
- При какой концентрации ионов магния начнется выпадение осадка гидроокиси магния из раствора, содержащего 0,5 М хлорида аммония и 0,1 М гидроокиси аммония?
- Ионы Ca^{2+} осадил избытком $(\text{NH}_4)_2\text{C}_2\text{O}_4$, над осадком CaC_2O_4 осталось 200 мл 0,1 М раствора $(\text{NH}_4)_2\text{C}_2\text{O}_4$. Сколько г-ионов Ca^{2+} останется в растворе?
- Сколько мг NiCl_2 должно содержаться в 5 мл раствора с pH 3,5, чтобы при насыщении его 0,1 М сероводородом образовался осадок NiS ?
- В каком случае растворимость осадка MgNH_4PO_4 будет наибольшей, а в каком наименьшей: а) в воде; б) в растворе HCl ; в) в растворе NH_4Cl ?
- Выпадает ли осадок гидроокиси свинца, если к насыщенному раствору хлорида свинца прибавить равный объем 0,2 М раствор аммиака?

Тема 4. Комплексообразование в аналитической химии

Собеседование

- Назвать основные типы координационных соединений, применяемых в качественном анализе.
- Привести примеры комплексных соединений с различными лигандами: нейтральными молекулами, анионами, хелатами.
- К какому типу комплексных соединений относится соединение Ni^{2+} с диметилглиоксимом? Привести структурную формулу диметилглиоксима и уравнение реакций его взаимодействия с Ni^{2+} .
- Чему равно координационное число и дентантность лиганда координационных соединений: а) $[\text{Ag}(\text{NH}_3)_2]\text{NO}_3$; б) $\text{K}_2[\text{HgI}_4]$; в) Cu^{2+} с аминокислотой; г) Ni^{2+} с диметилглиоксимом?
- Написать выражения общей и ступенчатых констант устойчивости координационного соединения ML_n . Какую константу устойчивости называют термодинамической, концентрационной, условной? От каких факторов зависят эти константы?
- Написать уравнения реакций комплексообразования в растворе, содержащем: а) Hg^{2+} и избыток NH_3 ; б) Fe^{3+} и избыток SCN^- ; в) Ag^+ и избыток NH_3 ; г) Al^{3+} и избыток NaOH . Записать выражение для ступенчатых и общей констант устойчивости комплексного соединения.
- Какую реакцию следует считать доминирующей при расчёте равновесной концентрации иона Cu^{2+} в растворе, содержащем 1 моль/л NH_3 :
 а) $\text{Cu}^{2+} + \text{NH}_3 = \text{Cu}(\text{NH}_3)^{2+}$
 б) $\text{Cu}^{2+} + 2\text{NH}_3 = \text{Cu}(\text{NH}_3)_2^{2+}$
 в) $\text{Cu}^{2+} + 3\text{NH}_3 = \text{Cu}(\text{NH}_3)_3^{2+}$
 г) $\text{Cu}^{2+} + 4\text{NH}_3 = \text{Cu}(\text{NH}_3)_4^{2+}$
- Какую реакцию следует считать доминирующей при расчёте равновесной концентрации иона Zn^{2+} в растворе, содержащем 0,1 моль/л ZnSO_4 и 2,4 моль/л NH_3 :
 а) $\text{Zn}^{2+} + \text{NH}_3 = \text{Zn}(\text{NH}_3)^{2+}$
 б) $\text{Zn}^{2+} + 2\text{NH}_3 = \text{Zn}(\text{NH}_3)_2^{2+}$
 в) $\text{Zn}^{2+} + 3\text{NH}_3 = \text{Zn}(\text{NH}_3)_3^{2+}$



9. Привести примеры использования координационных соединений в анализе для: открытия ионов, маскировки мешающих ионов, растворения осадков, изменения кислотно-основных и окислительно-восстановительных свойств.

10. К раствору, содержащему ионы $\text{Cd}(\text{NH}_3)_4^{2+}$, добавили избыток $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$. Написать уравнение реакции и выражение для константы равновесия.

11. Как изменится равновесная концентрация Fe^{3+} , если к раствору $\text{Fe}(\text{SCN})_3$ добавить KF ? Написать уравнение реакции и выражение для константы равновесия.

12. В чем растворится осадок $\text{Ni}(\text{OH})_2$: в избытке NH_3 или в избытке NaOH ?

Написать уравнение реакции и выражение для константы равновесия.

13. Будет ли растворяться $\text{Al}(\text{OH})_3$ в растворах NaOH , NH_3 ? Написать уравнение реакции и выражение для константы равновесия.

14. Написать уравнение реакции растворения и выражение для константы равновесия: а) Ag_2CrO_4 в растворе NH_3 ; б) $\text{Cu}(\text{OH})_2$ в растворе NH_3 ; в) $\text{Zn}(\text{OH})_2$ в растворе NaOH ; г) BiI_3 в растворе KI .

15. Почему HgS не растворяется в HNO_3 (конц), в HCl (конц), но растворяется в «царской водке» ($\text{HNO}_3 + 3\text{HCl}$)? Написать уравнение реакции растворения.

16. Написать уравнение реакции в растворе, содержащем: а) $\text{Zn}(\text{OH})_2$ и NH_3 ; б) AgCl и NH_3 . Рассчитать коэффициент побочной реакции (α_m) и условное произведение растворимости.

17. Привести примеры использования в качественном анализе «маскирующих» лигандов.

18. Какие лиганды используют для маскировки Fe^{3+} при обнаружении Co^{2+} тиоцианатом аммония?

19. На чём основано разделение катионов IV и V аналитических групп (кислотно-основная классификация)? Каков состав раствора и осадка? Написать уравнения реакций.

20. На чём основано разделение гидроксидов катионов V и VI аналитических групп (кислотно-основная классификация)? Написать уравнения реакций, состав осадка и раствора катионов V и VI аналитических групп в результате разделения гидроксидов.

Лабораторная работа 4

Лабораторная работа № 4.

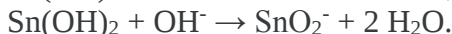
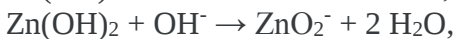
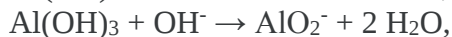
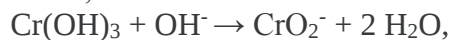
Анализ катионов четвертой аналитических групп

1. Общая характеристика катионов IV аналитической группы

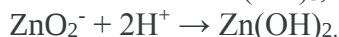
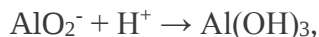
В IV аналитическую группу входят Al^{3+} , Cr^{3+} , Zn^{2+} , $\text{As}(\text{III})$, $\text{As}(\text{V})$, $\text{Sn}(\text{II})$, $\text{Sn}(\text{IV})$. Эти катионы образуют амфотерные гидроксиды или растворимые соли кислородсодержащих кислот и поэтому хорошо растворяются в избытке щелочей. Групповым реагентом на катионы четвертой группы является NaOH в избытке.

При действии на катионы IV аналитической группы стехиометрического количества KOH или NaOH образуются труднорастворимые аморфные, окрашенные в различные цвета осадки соответствующих гидроксидов: *белые* – $\text{Al}(\text{OH})_3$, $\text{Zn}(\text{OH})_2$, *зеленый* – $\text{Cr}(\text{OH})_3$.

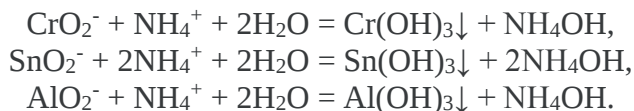
Осадки гидроксидов растворимы в разбавленных кислотах. В избытке щелочи все осадки этих амфотерных гидроксидов растворяются с образованием зеленого хромита и бесцветных алюминатов, цинкатов, станнитов:



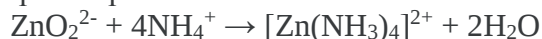
Из растворов полученных солей можно снова выделить осадки гидроксидов при осторожном действии растворами кислот



Но более полное выделение в осадок гидроксидов катионов четвертой группы, кроме Zn(OH)_2 , возможно при действии на растворимые соли соответствующих слабых кислот солями аммония при нагревании (нагревание способствует, как известно, полноте осаждения)



Zn(OH)_2 подобным образом получить невозможно, так как этот гидроксид в избытке NH_4^+ переходит в растворимый комплексный аммиакат цинка



Образование растворимого аммиаката цинка отличает цинк от всех остальных катионов четвертой группы и способствует их разделению.

Гидроксид хрома обладающий восстановительными свойствами, в присутствии окислителей, например, пероксида водорода, легко окисляется:



2. Реакции обнаружения катионов IV аналитической группы

Цель работы: Изучение реакций обнаружения катионов IV аналитической группы.

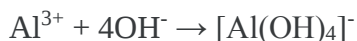
В ходе работы студенты получают практические навыки выполнения аналитических реакций, характерных для катионов IV аналитической группы, осуществления контроля за кислотностью реакционной среды и температурными условиями протекания реакций, правильного и безопасного использования центрифуги для отделения осадков, проведения микрокристаллоскопического анализа.

1. Реакции Al^{3+} - ионов

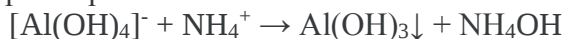
Водные растворы солей алюминия бесцветны.

1. Реакция образования гидроксида алюминия.

Полное осаждение Al(OH)_3 достигается при $\text{pH} = 5$. При действии избытка щелочи ($\text{pH} > 10$) на раствор, содержащий ион Al^{3+} , образуется растворимый гидроксиокомплекс алюминия по реакции:



Добавление к полученному раствору хлорида аммония приводит к связыванию избыточных гидроксильных ионов в малодиссоциированные молекулы NH_4OH , которые с избытком хлорида аммония представляют аммонийную буферную смесь ($\text{pH} = 9$). При этом значении pH реакция останавливается на стадии образования белого осадка Al(OH)_3 , который устойчив в интервале $\text{pH} = 5-10$:

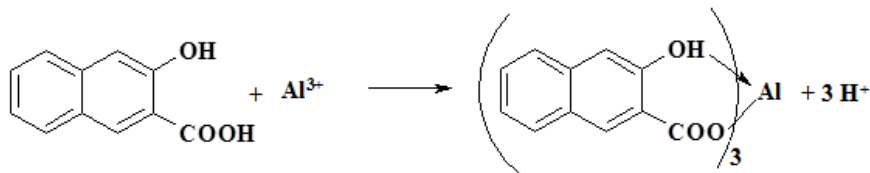


Выполнение реакции:

К 4-5 каплям раствора соли алюминия осторожно по каплям при перемешивании добавляют 2 М раствор NaOH (или KOH) до полного растворения образующегося белого осадка гидроксида алюминия. К полученному раствору по каплям прибавляют насыщенный раствор NH_4Cl до $\text{pH} = 9$ (контроль по универсальной индикаторной бумаге) и нагревают на водяной бане. Наблюдают образование аморфного осадка гидроксида алюминия в виде белых студенистых хлопьев.

2. Люминесцентная реакция с 2,3-оксинафтойной кислотой.

Реакция основана на люминесцентном свечении комплекса алюминия с 2,3-оксинафтойной кислотой, образующегося по реакции:

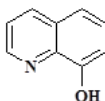


Выполнение реакции:

На полоску фильтровальной бумаги, пропитанную 2,3-оксинафтойной кислотой и гексаметилентетрамином (получить у лаборанта), наносят каплю раствора соли алюминия и помещают под ультрафиолетовое излучение ($\lambda = 254$ нм). Наблюдают голубое свечение пятна комплекса на зеленом фоне.

Аналогичное свечение дает борная кислота и ее соли. Мешающее действие оказывают ионы Fe^{3+} и Cr^{3+} , гасящие люминесценцию.

3. Реакция с 8-Гидроксихинолином



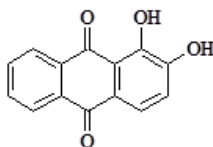
8-Гидроксихинолин при $\text{pH} = 5$ образует с ионом Al^{3+} малорастворимое соединение зеленовато-желтого цвета, флуоресцирующее зеленоватым светом при УФ-облучении.

Выполнение реакции:

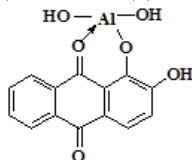
На кусочек фильтровальной бумаги поместите 1 каплю раствора AlCl_3 , 1 каплю ацетатного буферного раствора с pH 4,5-6,0 и 1 каплю этанольного раствора реагента. Влажное пятно рассмотрите в УФ-свете (прибор!) и убедитесь в появлении зеленоватого свечения.

4. Ализарин (1,2-Диоксиантрахинон) дает с гидроокисью алюминия малорастворимое соединение ярко-красного цвета, называемое «алюминиевым лаком».

Формула ализарина:



По-видимому, состав образующегося соединения отвечает формуле:



Подобные окрашенные лаки дают с ализарином и другие катионы. Поэтому необходимо отделять их от Al^{3+} . При выполнении реакции капельным методом это достигается применением подстилки из $\text{K}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6]$, с которыми мешающие реакции катионы дают малорастворимые гексацианоферраты(II) и остаются, таким образом, в центре пятна. Ионы же Al^{3+} , не осаждаемые $\text{K}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6]$, диффундируют на периферию пятна, где и могут быть обнаружены действием ализарина в присутствии NH_4OH .

Выполнение реакции:

На полоску фильтровальной бумаги наносят каплю раствора $\text{K}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6]$. В центр влажного пятна помещают каплю исследуемого раствора. Для этого прикасаются к бумаге кончиком капилляра, в котором капиллярными силами удерживается немного исследуемого раствора, и держат капилляр так несколько секунд. Если в растворе кроме Al^{3+} присутствуют мешающие реакции катионы (например, Fe^{3+}), то в центре пятна появляется осадок малорастворимых гексацианоферратов(II). Чтобы вымыть из него адсорбированные Al^{3+} -ионы, полезно таким, же путем нанести на осадок каплю воды.

Обрабатывают пятно газообразным аммиаком, для чего помещают бумагу над отверстием склянки с концентрированным раствором аммиака.

Пятно по периферии обводят капилляром с раствором ализарина и снова обрабатывают газообразным аммиаком. При этом не должно оставаться желтого окрашивания, свойственного ализарину в кислой среде.

В присутствии Al^{3+} появляется розовое кольцо на фиолетовом фоне. Этот фон представляет собой окраску ализарина, принимаемую им в щелочной среде. Поскольку

фон несколько затрудняет наблюдение розовой окраски, вызываемой Al^{3+} , бумагу осторожно высушивают, держа высоко над пламенем горелки. При этом аммиак улетучивается, и фиолетовая окраска ализарина переходит в желтую, не мешающую наблюдению окраски алюминиевого лака. Реакция применяется для дробного открытия Al^{3+} в присутствии других катионов.

Эту реакцию можно проводить и в пробирке в слабоуксуснокислой среде. Для лучшей коагуляции розового осадка раствор следует нагреть.

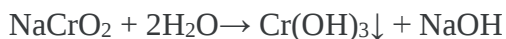
2. Реакции Cr^{3+} -ионов

Хром образует два ряда устойчивых солей: соли хрома(III) и соли хрома(VI). Растворы солей окиси хрома содержат хром в виде трехзарядного катиона Cr^{3+} . При действии различных окислителей хром (III) переходит в Cr^{VI} , образуя анионы хромовой кислоты CrO_4^{2-} (хромат-ион) или двуххромовой кислоты $Cr_2O_7^{2-}$ (бихромат-ион). Растворы солей хрома (III) имеют зеленую или фиолетовую окраску, растворы хроматов – желтую, растворы бихроматов – оранжевую окраску.

1. Едкие щелочи $NaOH$ и KOH дают с Cr^{3+} осадок $Cr(OH)_3$ серо-фиолетового или серо-зеленого цвета, обладающий амфотерными свойствами. Уравнения реакций аналогичны уравнениям соответствующих реакций Al^{3+} .

Образующиеся при действии щелочей на $Cr(OH)_3$ хромиты $NaCrO_2$ и $KCrO_2$ окрашены в ярко-зеленый цвет.

В отличие от алюминатов они необратимо разлагаются при кипячении (гидролиз) с образованием $Cr(OH)_3$:



2. Аммиак NH_4OH и соли слабых кислот (Na_2CO_3 , $(NH_4)_2S$ и др.) также осаждают Cr^{3+} в виде $Cr(OH)_3$.

Поскольку полное осаждение $Cr(OH)_3$ достигается при $pH = 6$, оно происходит также и при действии амонийной буферной смеси ($NH_4OH + NH_4Cl$), создающей $pH = 8-10$.

3. Ацетат натрия CH_3COONa (при нагревании) не осаждают Cr^{3+} (отличие от Al^{3+} и Fe^{3+}) вследствие образования комплексного катиона. Однако в присутствии катионов Al^{3+} и Fe^{3+} частично осаждается также и Cr^{3+} .

4. Гидрофосфат натрия Na_2HPO_4 дает с Cr^{3+} зеленоватый осадок $CrPO_4$. Реакция идет также, как с Al^{3+} . Осадок растворим в минеральных кислотах и щелочах.

5. Окисление хрома (III) до хрома (VI) может быть осуществлено действием различных окислителей, например H_2O_2 , Na_2O_2 , Cl_2 , и Br_2 , $KMnO_4$, $(NH_4)_2S_2O_8$ и т. п. В щелочной среде образуются CrO_4^{2-} -ионы. Окисление в кислой среде приводит к образованию $Cr_2O_7^{2-}$ -ионов.

Учитывая сказанное, рассмотрим оба случая окисления отдельно.

а) Окисление в щелочной среде (реакция образования хромат - иона).

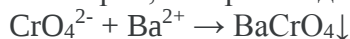
Обнаружение ионов Cr^{3+} по этой реакции основано на его окислении пероксидом водорода в щелочной среде до хромат-иона, имеющего желтую окраску:



Выполнение реакции:

2-3 капли раствора соли хрома (III) помещают в коническую пробирку, добавляют 4-5 капель 2 М раствора $NaOH$, 4-5 капель 3 % раствора H_2O_2 и нагревают на водяной бане. Наблюдают желтую окраску реакционной смеси.

Для подтверждения образования хромат-иона к полученному раствору добавляют несколько капель 6 М раствора уксусной кислоты до $pH = 5$ (контроль по универсальной индикаторной бумаге), после чего добавляют 2-3 капли раствора соли бария. Наблюдают образование желтого осадка хромата бария, который отделяют от раствора на центрифуге:



б) Окисление в кислой среде (реакция образования бихромат - иона).

Окисление в кислой среде может быть осуществлено действием KMnO_4 , $(\text{NH}_4)_2\text{S}_2\text{O}_8$ и некоторых других наиболее сильных окислителей.

Рассмотрим действие персульфата аммония $(\text{NH}_4)_2\text{S}_2\text{O}_8$ на $\text{Cr}_2(\text{SO}_4)_3$.

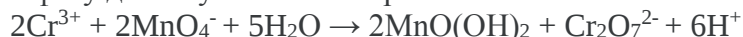
Реакция протекает по уравнению:



Выполнение реакции:

В пробирку берут 5-6 капель раствора $(\text{NH}_4)_2\text{S}_2\text{O}_8$, прибавляют к нему по 1 капле 2н. растворов H_2SO_4 и соли серебра (катализатор), в полученную окислительную смесь вводят 2-3 капли раствора $\text{Cr}_2(\text{SO}_4)_3$ или $\text{Cr}(\text{NO}_3)_3$ (не CrCl_3 !) и нагревают. При этом происходит изменение окраски.

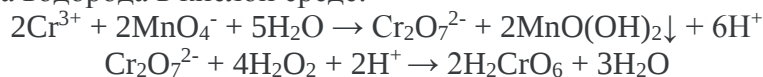
Аналогично персульфату действует на Cr^{3+} перманганат калия:



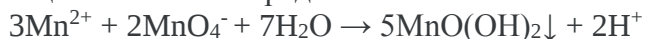
Реакция сопровождается образованием бурого осадка марганцевистой кислоты $\text{MnO}(\text{OH})_2$ и идет при нагревании.

6. Образование надхромовой кислоты.

Обнаружение ионов Cr^{3+} по этой реакции основано на его последовательном окислении до дихромат-иона и надхромовой кислоты действием избытка перманганата калия и пероксида водорода в кислой среде:



Образование бурого осадка диоксида марганца $\text{MnO}(\text{OH})_2$ обусловлено окислением первоначально образующихся в кислой среде ионов Mn^{2+} избытком перманганата калия:



Образующаяся надхромовая кислота H_2CrO_6 окрашивает раствор в синий цвет. Однако, в водных растворах надхромовая кислота неустойчива и быстро разлагается до соединений хрома(III) зеленого цвета. Поэтому ее экстрагируют из водного раствора каким-либо органическим экстрагентом, слой которого окрашивается в интенсивно синий цвет.

Выполнение реакции:

2-3 капли раствора соли хрома(III) помещают в коническую пробирку, добавляют 4-5 капель 6 М азотной кислоты, 5-6 капель раствора KMnO_4 и нагревают на водяной бане в течение 1-2 минут. Фиолетовая окраска раствора указывает на то, что взятого количества перманганата хватило для окисления всех имеющихся в растворе ионов Cr^{3+} до $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$. В противном случае следует добавить еще 1-2 капли раствора перманганата и повторить операцию. Добившись фиолетовой окраски, осадок образовавшегося диоксида марганца центрифугируют, а центрифугат сливают в чистую пробирку и охлаждают под водопроводной водой. Затем прибавляют к нему 8-10 капель изоамилового спирта, 5-6 капель раствора пероксида водорода и полученную реакционную смесь энергично встряхивают. При этом избыток перманганата восстанавливается до Mn^{2+} , а $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$ -ионы образуют надхромовую кислоту, которая при взбалтывании переходит в слой амилового спирта, окрашивая его в синий цвет, что подтверждает наличие в исследуемом растворе хрома.

7. Образование малорастворимых солей (реакции CrO_4^{2-} - иона).

Ион CrO_4^{2-} дает малорастворимые соли с Pb^{2+} , Ag^+ и Ba^{2+} , что может быть использовано для его обнаружения и отделения. Реакции идут по уравнениям:



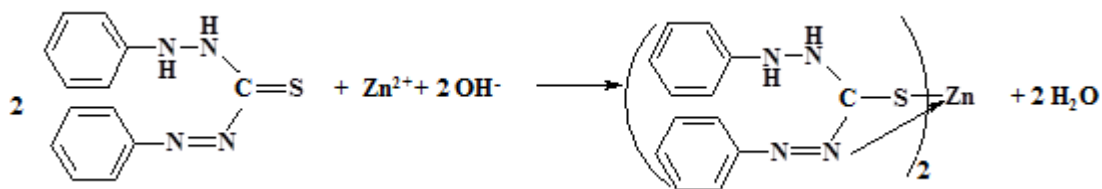
Реакцию следует выполнять в присутствии ацетатной буферной смеси.

3. Реакции Zn^{2+} - ионов

Водные растворы солей цинка бесцветны.

1. Реакция с дитизоном.

Дитизон (дифенилтиокарбазон) в щелочной среде ($\text{pH} > 10$) образует с ионами Zn^{2+} внутрикомплексное соединение, окрашенное в малиново-красный цвет:

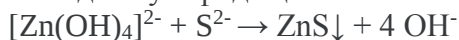


Выполнение реакции:

5 капель раствора соли цинка помещают в пробирку и по каплям добавляют 6 М раствор NaOH до растворения образующегося белого осадка гидроксида цинка (образуется гидроксиокомплекс $[\text{Zn}(\text{OH})_4]^{2-}$). Помещают 1 каплю полученного раствора на полоску фильтровальной бумаги и по периферии влажного пятна наносят раствор дитизона в четыреххлористом углероде. Наблюдают малиново-красное окрашивание. В отсутствие ионов цинка имеет место оранжевое окрашивание, свойственное свободному дитизону в щелочной среде. Для наглядности следует проделать «холостой опыт», для чего наносят на бумагу 1 каплю 6 М раствора NaOH и раствор дитизона по периферии пятна. Наблюдают оранжевое окрашивание.

2. Реакция с сульфидом натрия.

При действии на сильнощелочной раствор соли цинка ($\text{pH} > 10$) раствора сульфида натрия Na_2S образуется белый осадок сульфида цинка:

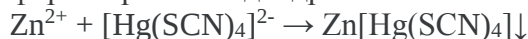


Выполнение реакции:

2-3 капли раствора гидроксиокомплекса цинка, полученного при изучении реакции ионов цинка с дитизоном (см. п. 1), помещают в чистую пробирку, добавляют 1-2 капли раствора Na_2S и наблюдают образование белого осадка.

3. Микрокристаллоскопическая реакция с тетрароданомеркуриатом аммония.

Тетрароданомеркуриат аммония $(\text{NH}_4)_2[\text{Hg}(\text{SCN})_4]$ с ионами цинка образует белый кристаллический осадок в форме крестов и дендритов:



Выполнение реакции:

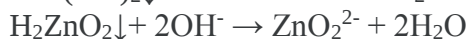
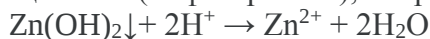
На предметное стекло помещают 1 каплю раствора соли цинка, 1 каплю 2 М раствора уксусной кислоты и 1 каплю раствора тетрароданомеркуриата аммония. Осторожно смешивают капли стеклянной палочкой и через 1-2 минуты рассматривают под микроскопом форму образовавшихся кристаллов.



Рис. Кристаллы тетрароданомеркуриата цинка $\text{Zn}[\text{Hg}(\text{SCN})_4]$

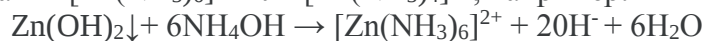
Обнаружению ионов цинка по этой реакции мешает присутствие ионов Co^{2+} , дающих нехарактерные кристаллы $\text{Co}[\text{Hg}(\text{SCN})_4]$ синего цвета.

4. Едкие щелочи NaOH и KOH дают с Zn^{2+} белый осадок $\text{Zn}(\text{OH})_2$ (или H_2ZnO_2), растворимый и в кислотах и в щелочах (амфотерность), например:



Цинкат-ион ZnO_2^{2-} в отличие от алюминатов при действии NH_4Cl не образует осадка $\text{Zn}(\text{OH})_2$, так как он растворим в солях аммония.

5. Аммиак NH_4OH образует осадок $\text{Zn}(\text{OH})_2$, который растворяется в избытке NH_4OH вследствие образования $[\text{Zn}(\text{NH}_3)_6]^{2+}$ или $[\text{Zn}(\text{NH}_3)_4]^{2+}$, например:



Гидроксид цинка, обладая сравнительно большой величиной произведения растворимости ($\text{ПР}_{\text{Zn(OH)}_2} = 7,1 \cdot 10^{-18}$), растворяется также в хлориде аммония. Поэтому Zn^{2+} в присутствии соли аммония не осаждается в виде гидроокиси.

6. Гидрофосфат натрия Na_2HPO_4 дает белый осадок $\text{Zn}_3(\text{PO}_4)_2$, растворимый в кислотах, щелочах и аммиаке. В присутствии солей аммония в осадок выпадает менее растворимая двойная соль ZnNH_4PO_4 .

7. Гексацианоферрат(II) калия $\text{K}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6]$ образует с Zn^{2+} белый осадок двойной соли — гексацианоферрата(II) цинка и калия, растворимый в щелочах:



Эта реакция отличает Zn^{2+} от Al^{3+} , который с $\text{K}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6]$ осадка не образует.

8. Гексацианоферрат(III) калия $\text{K}_3[\text{Fe}(\text{CN})_6]$ образует с Zn^{2+} коричневато-желтый осадок $\text{Zn}_3[\text{Fe}(\text{CN})_6]_2$, растворимый в HCl и NH_4OH .

Рейтинговая контрольная работа 3. Комплексообразование в аналитической химии

Вариант 1

1. Как можно стабилизировать соединения с неустойчивыми степенями окисления элемента? Покажите это на примерах Co(III) и Co(II) .
2. Рассчитайте равновесную концентрацию $[\text{FeF}_5^{2+}]$ в 0,1 М растворе хлорида Fe (III) в присутствии 1 М раствора фторида алюминия.
3. При какой концентрации сульфид-иона начнется выпадение осадка сульфида кадмия из раствора, содержащего $5 \cdot 10^{-2}$ М $[\text{Cd}(\text{CN})_6]$ и 0,1 М цианид калия?
4. К 0,01 М раствору нитрата серебра добавили столько аммиака, что его избыток составляет 0,01 М. При какой концентрации бромид-иона выпадет осадок бромида серебра?
5. К 0,2 М раствору NiSO_4 добавили равный объем 2 М NH_3 . Вычислить равновесную концентрацию Ni^{2+} , если считать, что в растворе образуются комплексные ионы $[\text{Ni}(\text{NH}_3)_6]^{2+}$.

Вариант 2

1. Ступенчатое комплексообразование. Количественные характеристики комплексных соединений: Константа устойчивости, функция образования, функция закомплексованности, степень образования комплекса.
2. Рассчитайте условную константу устойчивости $[\text{Ag}(\text{S}_2\text{O}_3)_3]^{5-}$ в растворе, содержащем $1 \cdot 10^{-3}$ М тиосульфата натрия.
3. Выпадает ли осадок ZnC_2O_4 , если к $1 \cdot 10^{-2}$ М раствору ZnSO_4 , содержащему 0,1 М NH_4OH , добавить 0,5 М $(\text{NH}_4)_2\text{C}_2\text{O}_4$?
4. Вычислить равновесные концентрации Mg^{2+} , MgC_2O_4 , $\text{Mg}(\text{C}_2\text{O}_4)_2^{2-}$, $\text{C}_2\text{O}_4^{2-}$ в растворе, содержащем 0,05 моль/л $\text{Mg}(\text{NO}_3)_2$ и 0,2 моль/л $\text{Na}_2\text{C}_2\text{O}_4$.
5. Рассчитайте растворимость фосфата свинца в $1 \cdot 10^{-3}$ М растворе гидроксида натрия.

Тема 5. Окислительно-восстановительные процессы

Собеседование

1. Как изменяется окислительно-восстановительный потенциал в растворе, содержащем KMnO_4 и MnSO_4 при: а) увеличении концентрации KMnO_4 ; б) при увеличении концентрации MnSO_4 ; в) при увеличении pH раствора?
2. Пользуясь таблицей окислительно-восстановительных потенциалов. Предложить реагенты для окисления: а) I^- до I_2 ; б) NO_2^- до NO_3^- ; в) Fe^{2+} до Fe^{3+} ; г) $\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$ до $\text{S}_4\text{O}_6^{2-}$; д) AsO_3^{3-} до AsO_4^{3-} ; е) SO_3^{2-} до SO_4^{2-} ; ж) Mn^{2+} до MnO_4^- ; з) Cr^{3+} до CrO_4^{2-} .
3. В раствор, содержащий хлориды железа (III), меди (II) и цинка (II), опустили железную пластинку. Какой металл будет осаждаться из раствора?

4. Можно ли действием дихромата калия в кислой среде окислить: а) Fe^{2+} до Fe^{3+} ; б) Mn^{2+} до MnO_4^- ; в) SO_3^{2-} до SO_4^{2-} ?
5. Почему при добавлении KCN к раствору, содержащему ионы Fe^{2+} и Fe^{3+} , окислительно-восстановительный потенциал уменьшается?
6. Как влияет кислотность раствора на окислительно-восстановительный потенциал систем: а) $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}/2\text{Cr}^{3+}$; б) $\text{MnO}_4^-/\text{Mn}^{2+}$; в) $\text{SO}_4^{2-}/\text{H}_2\text{S}$; г) NO_3^-/NO ; д) NO_2^-/NO ; е) $\text{AsO}_4^{3-}/\text{AsO}_3^{3-}$?
7. Почему ртуть не растворяется в H_2SO_4 , но растворяется в HI с выделением водорода?
8. Почему Au не растворяется в HNO_3 , но растворяется в царской водке ($\text{HNO}_3 + 3\text{HCl}$)?
9. Почему HgS не растворяется в HNO_3 , но растворяются в смеси HNO_3 и HCl (1:3)?
10. Как можно изменить направление окислительно-восстановительных реакций:
 - А) $2\text{I}^- + \text{AsO}_4^{3-} + 2\text{H}^+ \rightarrow \text{I}_2 + \text{AsO}_3^{3-} + \text{H}_2\text{O}$
 - Б) $2\text{H}_2\text{O} + \text{I}_2 + \text{SO}_2 \rightarrow 2\text{I}^- + 4\text{H}^+ + \text{SO}_4^{2-}$
 - В) $\text{Br}^- + \text{BrO}^- + 2\text{H}^+ \rightarrow \text{Br}_2 + \text{H}_2\text{O}$
 - Г) $2\text{Mn}^{2+} + 5\text{BrO}^- + 6\text{OH}^- \rightarrow 2\text{MnO}_4^- + 5\text{Br}^- + 3\text{H}_2\text{O}$
11. Окислительно-восстановительный потенциал платинового электрода, погружённого в раствор, содержащий KMnO_4 , $\text{MnO}_2(\text{т})$ и 0,01М KOH, равен 0,738 В. Чему равна концентрация KMnO_4 в этом растворе?
12. Рассчитать окислительно-восстановительный потенциал в растворе, полученном смешением 20 мл 0,05 М Na_2AsO_3 и 18 мл 0,05 М I_2 при pH 8,0.
13. Вычислить концентрацию KOH (г/л) в растворе, если потенциал водородного электрода, погружённого в этот раствор, равен -0,767 В.
14. Вычислить потенциал водородного электрода в 0,3М HCOOH .
15. Вычислить потенциал водородного электрода в 5%-ном растворе NH_4Cl .
16. Какую массу NH_4Cl нужно растворить в 1л 0,1М NH_3 , чтобы потенциал водородного электрода, погружённого в этот раствор, был равен - 0,528 В?
17. Вычислить потенциал водородного электрода в растворе, полученном смешением 32мл 0,25М HClO_4 и 19мл 0,4М KOH.

Лабораторная работа 5 Лабораторная работа № 5.

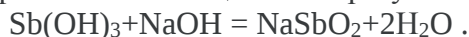
Анализ катионов пятой аналитических групп

1. Общая характеристика катионов V аналитической группы

Катионы этой группы при действии на них NH_4OH , а также NaOH или KOH образуют осадки гидроксидов, легко растворимых в минеральных кислотах.

Гидроксид	Цвет осадка	pH начала осаднения	IP	Растворимость, моль/л
$\text{Fe}(\text{OH})_2$	Белый	7,4-8,8	$6,3 \cdot 10^{-16}$	$4,9 \cdot 10^{-6}$
$\text{Fe}(\text{OH})_3$	Красно- бурый	2,2-3,2	$3,8 \cdot 10^{-38}$	$1,9 \cdot 10^{-9}$
$\text{Mg}(\text{OH})_2$	Белый	9,4-10,9	$5 \cdot 10^{-12}$	$1,1 \cdot 10^{-4}$
$\text{Mn}(\text{OH})_2$	Белый	7,9-9,4	$4 \cdot 10^{-14}$	$2,1 \cdot 10^{-5}$
$\text{Bi}(\text{OH})_3$	Белый	4,4-5,5	-	-
$\text{Sb}(\text{OH})_3$	Белый	0,9-1,9	$4 \cdot 10^{-42}$	$1,9 \cdot 10^{-11}$

Гидроксиды не растворимы ни в избытке аммиака, ни в избытке щелочей, за исключением $\text{Sb}(\text{OH})_3$, который в избытке щелочи образует антимонит



Белый осадок $\text{Fe}(\text{OH})_2$ на воздухе быстро окисляется и переходит в зеленый и затем в красно-бурый $\text{Fe}(\text{OH})_3$. Белый осадок $\text{Mn}(\text{OH})_2$ также неустойчив и на воздухе быстро переходит в коричневый осадок $\text{MnO}(\text{OH})_2$ или H_2MnO_3 .

2. Реакции обнаружения катионов V аналитической группы

Цель работы: Изучение реакций обнаружения катионов V аналитической группы.

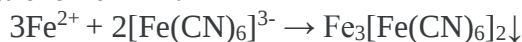
В ходе работы студенты получают практические навыки выполнения аналитических реакций, характерных для катионов V аналитической группы, осуществления контроля за кислотностью реакционной среды и температурными условиями протекания реакций, правильного и безопасного использования центрифуги для отделения осадков, проведения микрокристаллоскопического анализа.

1. Реакции Fe^{2+} -ионов

Водные растворы солей железа(II) окрашены в бледно-зеленый цвет.

1. Реакция с гексацианоферратом(III) калия.

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



Реакция проводится в слабокислых или нейтральных растворах ($\text{pH} = 3-7$), строго специфична и позволяет дробно обнаруживать ион Fe^{2+} в присутствии других катионов.

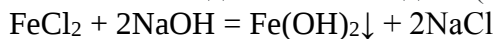
Выполнение реакции:

ВНИМАНИЕ!!! Растворы солей железа(II) легко окисляются на воздухе, поэтому раствор для испытаний готовят непосредственно перед опытом, растворяя несколько кристаллов сухого FeSO_4 в небольшом количестве воды.

В пробирку помещают 2-3 капли раствора соли железа(II), добавляют 1 каплю 2 М раствора HCl и 1-2 капли раствора $\text{K}_3[\text{Fe}(\text{CN})_6]$. Наблюдают образование темно-синего осадка.

2. Реакции с едкими щелочами, гидроксидом аммония (на примере NaOH).

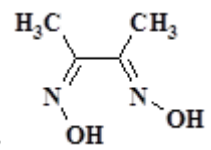
Едкие щелочи NaOH и KOH осаждают Fe^{2+} в виде $\text{Fe}(\text{OH})_2$:



(ПР $\text{Fe}(\text{OH})_2 = 7,1 \cdot 10^{-16}$)

Образуется аморфный осадок гидроксида железа (II) грязно-зелёного цвета. Осадок растворим в кислотах, но не растворим в избытке щёлочи. На воздухе осадок постепенно окисляется до гидроксида железа (III) красно-бурого цвета.

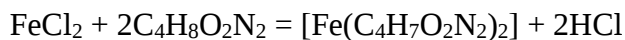
Аммиак также осаждают $\text{Fe}(\text{OH})_2$, но осаждение это не полное. В присутствии солей аммония $\text{Fe}(\text{OH})_2$ совсем не осаждается. Причина этого заключается в сравнительно большой величине произведения растворимости $\text{Fe}(\text{OH})_2$, которое не достигается при концентрации OH^- , создаваемой аммонийной буферной смесью.



3. Реакция с диметилглиоксимом (реактив Чугаева) $\text{C}_4\text{H}_8\text{O}_2\text{N}_2$

Диметилглиоксим с Fe^{2+} дает растворимые в воде внутрикомплексные соли красного цвета $[\text{Fe}(\text{C}_4\text{H}_7\text{O}_2\text{N}_2)_2]$. Реакцию ведут в аммиачной среде в присутствии винной кислоты, прибавляемой для связывания в комплекс Fe^{3+} -ионов, которые дали бы с аммиаком осадок $\text{Fe}(\text{OH})_3$.

Так как диметилглиоксим является важнейшим реагентом на Ni^{2+} , с которым он образует осадок розового цвета, присутствие Fe^{2+} мешает обнаружению Ni^{2+} . Применять рассматриваемую реакцию для обнаружения Fe^{2+} можно только при доказанном отсутствии Ni^{2+} (или после связывания его действием KCN в прочный комплекс $[\text{Ni}(\text{CN})_4]^{2-}$).



4. Реакция с сероводородом H_2S .

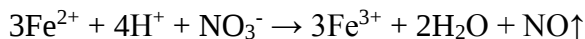


Образуется осадок сульфида железа FeS чёрного цвета. Осадок растворяется в разбавленной HCl с выделением H_2S .

4. Окисление Fe^{2+} до Fe^{3+} .

Ион Fe^{2+} представляет собой довольно сильный восстановитель и способен окисляться при действии ряда окислителей, например H_2O_2 , KMnO_4 , $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ в кислой среде, HNO_3 и др. Остановимся подробнее на окислении азотной кислотой.

Реакция идет по уравнению:



Выполнение реакции:

Для выполнения реакции берут 2-3 капли раствора соли железа (II), прибавляют 2 капли 2н. раствора H_2SO_4 и 1-2 капли бн. раствора HNO_3 . Нагревают до исчезновения бурой окраски, зависящей от образования нестойкого комплексного соединения $[\text{Fe}(\text{NO})]\text{SO}_4$, которое при нагревании разлагается.

Окисление Fe^{2+} в щелочной среде может быть осуществлено, например, действием H_2O_2 :



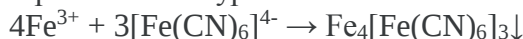
Образуется осадок гидроксида железа (III) красно- бурого цвета.

2. Реакции Fe^{3+} -ионов

Водные растворы солей железа(III) имеют желтую окраску.

1. Реакция с гексацианоферратом(II) калия.

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



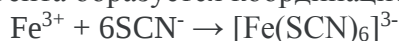
Реакция проводится в слабокислых или нейтральных растворах ($\text{pH} = 3-7$), строго специфична и позволяет дробно обнаруживать ион Fe^{3+} в присутствии других катионов.

Выполнение реакции:

В пробирку помещают 2-3 капли раствора соли железа(III), добавляют 1 каплю 2 М раствора HCl и 1-2 капли раствора $\text{K}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6]$. Наблюдают образование темно-синего осадка.

2. Реакция с тиоцианат-ионами.

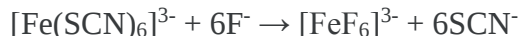
Тиоцианат-ионы SCN^- образуют с ионами Fe^{3+} комплексные соединения, окрашивающие раствор в красный цвет. В зависимости от соотношения концентраций реагентов могут образовываться комплексы различного состава $[\text{Fe}(\text{SCN})_n(\text{H}_2\text{O})_{6-n}]^{3-n}$, где $n = 1, 2 \dots 6$. При избытке реагента образуется координационнонасыщенный комплекс:



Выполнение реакции:

К 2-3 каплям раствора соли железа(III) добавляют 1-2 капли раствора тиоцианата (роданида) аммония NH_4SCN или калия KSCN . Наблюдают красное окрашивание реакционной смеси.

Далее к полученному окрашенному раствору добавляют несколько капель раствора фторида аммония (или натрия). Наблюдают исчезновение красной окраски (обесцвечивание) вследствие образования более прочного бесцветного фторидного комплекса железа(III):



3. Реакции со щелочью и аммиаком.

Едкие щелочи NaOH и KOH и аммиак NH_4OH дают с Fe^{3+} красно бурый осадок $\text{Fe}(\text{OH})_3$. В отличие от $\text{Al}(\text{OH})_3$ и $\text{Cr}(\text{OH})_3$ гидроокись железа практически не обладает амфотерными свойствами и потому нерастворима в избытке щелочи (*испытайте!*). Так как полное осаждение $\text{Fe}(\text{OH})_3$ достигается при $\text{pH}=3,5$, она осаждается также при действии аммиака и смесей его с аммонийными солями.



Осадок растворим в кислотах.

4. Реакция окисления-восстановления.

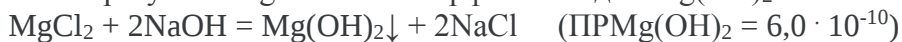
Поскольку Fe^{3+} способен восстанавливаться до Fe^{2+} , он является окислителем. Ион Fe^{3+} окисляет ионы I^- до I_2 :



Раствор окрашивается в жёлтый цвет вследствие выделения иода, образующего с избытком реактива окрашенный растворимый комплекс – KI_3 . Если в ту же пробирку прибавить несколько капель бензола C_6H_6 (или хлороформа), в которых I_2 более растворим, чем в воде, и взболтать, большая часть I_2 перейдет в слой органического растворителя, окрашивая его в характерный для иода фиолетовый цвет (экстракция в органический растворитель).

3. Реакции Mg^{2+} -ионов

1. Едкие щелочи образуют с Mg^{2+} белый аморфный осадок $\text{Mg}(\text{OH})_2$:



Гидроокись магния растворима в кислотах и солях аммония (убедитесь в этом на опыте), следовательно, в присутствии NH_4^+ отделение Mg^{2+} не может быть полным. Иногда при наличии в растворе NH_4^+ осадок $\text{Mg}(\text{OH})_2$ может совсем не выпасть.

Следующие опыты подтверждают это:

- к 2 каплям раствора соли магния прибавляют 2 капли насыщенного раствора NH_4Cl и действуют 2 каплями 2 н. раствора аммиака; затем проверяют, выпадает ли осадок;
- повторяют тот же опыт, но вместо раствора NH_4Cl прибавляют 2 капли воды (чтобы сделать одинаковыми концентрации ионов магния и аммиака в обоих опытах).

2. Реакция с гидрофосфатом натрия.

Гидрофосфат натрия Na_2HPO_4 образует с солями магния в присутствии аммонийной буферной смеси ($\text{pH} = 9$) белый кристаллический осадок двойного фосфата магния и аммония:



Присутствие аммонийной буферной смеси необходимо для предотвращения образования осадка $\text{Mg}(\text{OH})_2$ и $\text{Mg}_3(\text{PO}_4)_2$.

Выполнение реакции:

В пробирку вносят по 1-2 капле растворов соли магния, хлорида и гидроксида аммония, а затем к полученной смеси добавляют 2-3 капли раствора гидрофосфата натрия и наблюдают образование характерного белого кристаллического осадка.

Реакции мешают катионы III аналитической группы, образующие в этих условиях белые осадки фосфатов.

3. Микрорископическая реакция.

Обнаружение Mg^{2+} микрорископическим методом проводят, используя реакцию с гидрофосфатом натрия:



Выполнение реакции:

Для этого на предметное стекло помещают 1 каплю раствора с осадком, полученного в п. 1, и рассматривают форму кристаллов (звездочки или дендриты, рис.) под микроскопом.

Реакцию можно проводить непосредственно на предметном стекле, когда к капле раствора соли магния в аммонийном буфере добавляют 1 каплю раствора гидрофосфата натрия.



Рис. Кристаллы магнийаммонийфосфата MgNH_4PO_4

5. Реакция с оксихинолином $\text{C}_9\text{H}_7\text{ON}$:

Оксихинолин образует с аммиачными растворами солей магния зеленовато-желтый кристаллический осадок оксихинолината магния, представляющий собой малорастворимое внутрикомплексное соединение:



Выполнение реакции:

Для выполнения реакции к капле раствора соли магния прибавляют по капле растворов NH_4Cl и NaOH и действуют каплей 5%-ного спиртового или аммиачного раствора реагента.

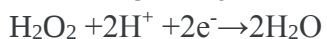
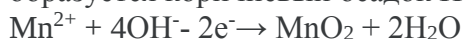
Реакцию следует выполнять при нагревании во избежание выпадения в осадок самого оксихинолина (это часто имеет место при добавлении спиртового раствора оксихинолина к водному раствору соли магния).

4. Реакции Mn^{2+} -ионов

Реакции основаны на окислительно-восстановительных свойствах марганца. Наиболее устойчивыми ионами марганца являются Mn^{2+} и MnO_4^- . Все соединения промежуточных степеней окисления легко переходят в более устойчивое состояние. Водные растворы солей марганца(II) бесцветны.

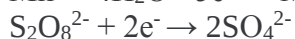
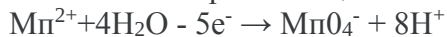
1. Реакция с пероксидом водорода.

При действии на Mn^{2+} в щелочной среде пероксидом водорода при нагревании образуется коричневый осадок H_2MnO_3 (или MnO_2)



2. Реакция с персульфатом аммония.

Бесцветные ионы Mn^{2+} могут быть окислены до розово-фиолетовых перманганат-ионов MnO_4^- при помощи окислителей: персульфата, висмутата, диоксида свинца и др.



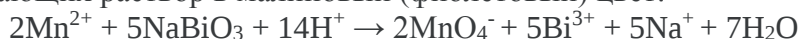
Выполнение реакции:

Помещают в пробирку немного персульфата аммония, прибавляют 1 каплю 2 н. раствора азотной или серной кислоты, 2 капли 2 н. раствора нитрата серебра (для каталитического ускорения реакции) и нагревают на водяной бане. В нагретую окислительную смесь вносят на палочке следы разбавленного исследуемого раствора и перемешивают. При нагревании появляется розово-фиолетовое окрашивание. Реакция специфична для марганца. Проведению реакции мешают ионы-восстановители, в том числе ионы Cl^- . Поэтому реакцию нельзя проводить в солянокислой среде. Для связывания ионов хлора приливают избыток AgNO_3 .

Перманганат-ионы являются сильными окислителями.

3. Реакция с висмутатом натрия.

Висмутат натрия NaBiO_3 в кислой среде окисляет ионы Mn^{2+} до перманганат-ионов, окрашивающих раствор в малиновый (фиолетовый) цвет:



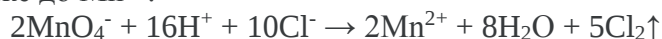
Выполнение реакции:

1 каплю раствора соли марганца(II) помещают в коническую пробирку, добавляют 3-4 капли 6 М раствора азотной кислоты и 5-6 капель воды, после чего вносят в раствор с помощью стеклянной лопатки немного порошка NaBiO_3 . После перемешивания центрифугируют избыток висмутата натрия и наблюдают малиновую (фиолетовую) окраску центрифугата.

ВНИМАНИЕ!!! При выполнении этой и следующей реакции не следует брать для реакции много раствора соли марганца(II), так как в этом случае избыточные ионы Mn^{2+} , не вступившие в реакцию с висмутатом натрия, будут взаимодействовать с перманганат-ионами по реакции



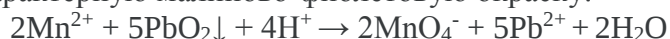
и малиновая окраска исчезнет. По той же причине в растворе не должно быть никаких других восстановителей и, в частности Cl^- ионов, так как они тоже восстанавливают MnO_4^- до $\text{MnO}(\text{OH})_2$ или даже до Mn^{2+} :



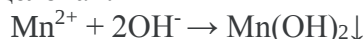
4. Окисление двуокисью свинца PbO_2 .

Выполнение реакции:

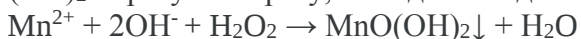
Берут стеклянной лопаткой немного порошка PbO_2 и помещают в пробирку, прибавив туда же 4-5 капель бн. раствора HNO_3 ; нагревают. Через 1-2 мин. центрифугируют и, не отделяя осадка, рассматривают окраску раствора. Если она малиново-фиолетовая (цвет MnO_4^-), реактивы содержат марганец и для опыта не годятся. При отсутствии окраски прибавляют в ту же пробирку со смесью HNO_3 и PbO_2 1 каплю исследуемого на Mn^{2+} раствора, не содержащего Cl^- - ионов [MnSO_4 или $\text{Mn}(\text{NO}_3)_2$], перемешивают и снова нагревают. При этом Mn^{2+} окисляется до марганцовой кислоты HMnO_4 , имеющей характерную малиново-фиолетовую окраску:



5. Едкие щелочи NaOH и KOH образуют с Mn^{2+} белый осадок $\text{Mn}(\text{OH})_2$, растворимый в кислотах, но нерастворимый в щелочах:



Осадок быстро бурет на воздухе вследствие окисления Mn^{2+} до марганца (IV), т.е. вследствие образования марганцевистой кислоты $\text{MnO}(\text{OH})_2$ (или H_2MnO_3). Если, кроме щелочи, подействовать на соль марганца (II) окислителем (перекисью водорода или бромной водой), то $\text{MnO}(\text{OH})_2$ образуется сразу, выпадая в виде темно-бурого осадка:



В отличие от $\text{Mn}(\text{OH})_2$ осадок $\text{MnO}(\text{OH})_2$ нерастворим в разбавленной серной кислоте. Если, однако, кроме серной кислоты прибавить 1-2 капли раствора пероксида водорода, то произойдет растворение (*испытайте!*). В этих условиях (т.е. в кислой среде) H_2O_2 действует на Mn^{IV} как восстановитель, окисляясь до свободного кислорода:



Аналитические реакции катионов шестой группы

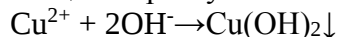
по кислотно-основной классификации Cu (II), Cd (II), Hg (II), Co (II), Ni (II).

Обнаружение катионов VI аналитической группы.

Аналитические реакции катиона меди Cu (II).

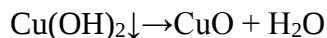
1. Реакция с гидроксидом натрия (калия) NaOH (KOH).

При прибавлении раствора щелочи к раствору соли меди (II) выпадает осадок гидроксида меди (II) $\text{Cu}(\text{OH})_2$, имеющий окраску от сине-зеленой до голубой:



Осадок $\text{Cu}(\text{OH})_2$ растворяется в кислотах, в растворах аммиака (с образованием комплекса $[\text{Cu}(\text{NH}_3)_4]^{2+}$ синего цвета), комплексообразующих органических кислот (лимонная, винная), частично растворим в концентрированных щелочах с образованием гидроксокомплексов меди (II).

При кипячении смеси раствора с осадком гидроксид меди (II) разлагается, теряя воду, до черного оксида меди (II) CuO :

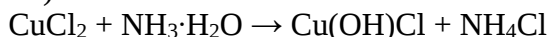


Выполнение реакции. В пробирку вносят 3-4 капли раствора соли меди (II) и прибавляют 1-2 капли раствора NaOH . Образуется осадок гидроксида меди (II) голубого или сине-зеленого цвета. Смесь осторожно нагревают до кипения и кипятят до потемнения осадка вследствие образования черного оксида меди (II).

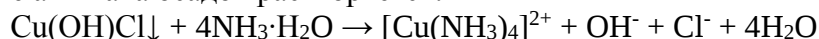
2. Реакция с аммиаком NH_3 (фармакопейная).

При прибавлении раствора аммиака к раствору, содержащему соль меди (II), вначале выпадает осадок основной соли меди (сине-зеленого цвета), который

растворяется в избытке аммиака с образованием комплексного катиона $[\text{Cu}(\text{NH}_3)_4]^{2+}$ ярко-синего цвета. Так, из раствора хлорида меди (II) CuCl_2 аммиак осаждает голубой оксихлорид меди (II) $\text{Cu}(\text{OH})\text{Cl}$:

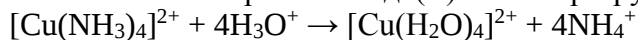


В избытке аммиака осадок растворяется:



Раствор окрашивается в ярко-синий цвет.

В кислой среде комплексный тетраамминмедь(II)-катион разрушается



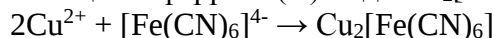
и окраска раствора из ярко-синей переходит в голубую (цвет аквакомплекса меди (II)). Мешают катионы Co^{2+} , Ni^{2+} , Sn^{2+} .

Выполнение реакции.

В пробирку вносят 3-5 капель раствора соли меди (II) и прибавляют по каплям разбавленный раствор аммиака при перемешивании смеси. Выпадающий вначале голубой (или голубовато-зеленоватый) осадок основной соли меди (II) затем растворяется с образованием ярко-синего раствора. Прибавляют по каплям разбавленный раствор одной из кислот - HCl , HNO_3 или H_2SO_4 . Окраска раствора из ярко-синей переходит в голубую.

3. Реакция с гексацианоферратом (II) калия.

Катионы Cu^{2+} образуют с ферроцианидом калия $\text{K}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6]$ в слабокислой среде красно-коричневый осадок гексацианоферрата (II) меди $\text{Cu}_2[\text{Fe}(\text{CN})_6]$:



Осадок не растворяется в разбавленных кислотах, но растворяется в 25%-м водном аммиаке:



Мешают катионы, также образующие окрашенные осадки ферроцианидов (Fe^{3+} , Co^{2+} , Ni^{2+}).

Реакцию катионов меди (II) с ферроцианидом калия можно проводить капельным методом на фильтровальной бумаге.

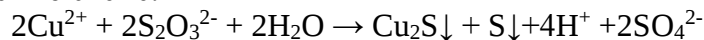
Выполнение реакции. 1 способ.

В пробирку вносят 3-4 капли раствора соли меди (II) и прибавляют 2-3 капли раствора $\text{K}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6]$. Выпадает красно-коричневый осадок ферроцианида меди (II).

2 способ. На лист фильтровальной бумаги, пропитанный раствором ферроцианида калия, наносят каплю раствора соли меди (II). На бумаге образуется красно-коричневое пятно.

4. Реакция с тиосульфатом натрия $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$.

При кипячении смеси подкисленного раствора соли меди (II) с избытком тиосульфата натрия $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ происходит восстановление меди (II) до меди (I) с образованием сульфида меди (I) Cu_2S . В результате выпадает темно-бурый осадок, представляющий собой смесь сульфида меди (I) Cu_2S и свободной серы. Реакция, по-видимому, протекает по схеме:

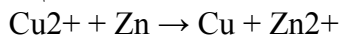


Выполнение реакции.

В пробирку вносят 3-4 капли раствора соли меди (II), 2-3 капли разбавленного раствора H_2SO_4 и несколько кристалликов $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$. Пробирку осторожно нагревают до кипения. Выпадает темный осадок, содержащий смесь Cu_2S и S.

5. Реакция с металлами (фармакопейная).

Металлы, расположенные в ряду напряжений металлов левее меди, восстанавливают катионы меди (II) Cu^{2+} до металлической меди. Чаще всего для этого применяют металлические алюминий, цинк, железо. При внесении этих металлов в растворы солей меди (II) поверхность металлов покрывается тонким слоем выделяющейся металлической меди красноватого цвета:



Выполнение реакции.

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

6. Реакция окрашивания пламени газовой горелки.

Соли меди окрашивают пламя газовой горелки в изумрудно-зеленый цвет.

Выполнение реакции.

Платиновую или нихромовую проволоку погружают в концентрированную хлороводородную кислоту, затем в сухую соль меди и вносят в пламя газовой горелки, которое окрашивается в зеленый цвет.

Другие реакции катионов меди (II).

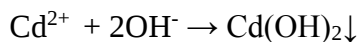
Катионы Cu^{2+} дают целый ряд реакций, имеющих аналитическое значение. Так, с тиоцианатами образуется черный осадок $\text{Cu}(\text{SCN})_2$, постепенно переходящий в белый CuSCN ; с сульфид-ионами - черный осадок сульфида меди CuS ; с фосфатами - голубой $\text{Cu}_3(\text{PO}_4)_2$ и т. д. Известны реакции комплексообразования меди (II) с различными органическими реагентами - купроином, купферомом, дитиооксамидом и др. Используют также довольно чувствительную (предельное разбавление $\sim 10^4$ г/мл) микрокристаллоскопическую реакцию образования желто-зеленых кристаллов $\text{Cu}[\text{Hg}(\text{SCN})_4]$.

Аналитические реакции катионов кадмия Cd (II).

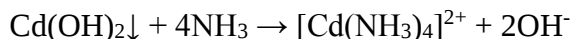
1. Реакция с гидроксидом калия (натрия) и аммиаком.

Акво-ионы кадмия $[\text{Cd}(\text{H}_2\text{O})_n]^{2+}$ в водных растворах бесцветны.

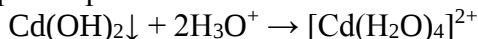
При прибавлении раствора щелочи или аммиака к раствору соли кадмия выпадает белый осадок гидроксида кадмия:



Осадок нерастворим в избытке щелочи, но растворяется в избытке аммиака с образованием бесцветного аммиачного комплекса:



Осадок гидроксида кадмия растворяется в кислотах:

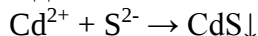


Выполнение реакции.

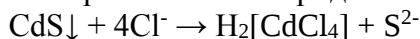
В две пробирки вносят по 3-4 капли раствора соли кадмия. В одну пробирку прибавляют 1-2 капли раствора NaOH или KOH . Выпадает белый осадок гидроксида кадмия $\text{Cd}(\text{OH})_2$. В другую пробирку прибавляют по каплям раствор аммиака. Образующийся вначале белый осадок гидроксида кадмия растворяется в избытке аммиака.

2. Реакция с сульфид-ионами.

Катионы Cd^{2+} образуют с сульфид-ионами S^{2-} в слабо кислых или щелочных растворах желтый осадок сульфида кадмия CdS :



Осадок нерастворим в щелочах и в растворе сульфида натрия, частично растворяется в насыщенном растворе хлорида натрия с образованием хлоридного комплекса кадмия $[\text{CdCl}_4]^{2-}$. Сульфид кадмия нерастворим в кислотах, за исключением HCl , в которой он растворяется с образованием хлоридного комплекса кадмия:



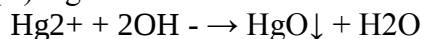
Выполнение реакции.

В пробирку вносят 2-3 капли раствора нитрата кадмия, прибавляют две капли раствора сульфида натрия Na_2S . Выпадает желто-коричневый осадок сульфида кадмия CdS . К выпавшему осадку прибавляют по каплям насыщенный раствор хлорида натрия NaCl при перемешивании смеси до растворения осадка. Реакцию на катионы кадмия можно проводить также с сероводородной водой при $\text{pH} \approx 0,5$.

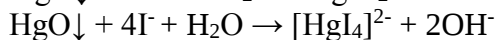
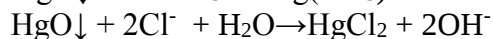
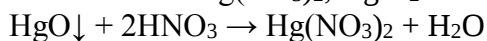
Аналитические реакции катионов ртути Hg (II).

1. Реакция со щелочами и аммиаком (фармакопейная).

Акво-ионы ртути (II) $[\text{Hg}(\text{H}_2\text{O})_n]^{2+}$ в водных растворах бесцветны. При добавлении водного раствора щелочи к водному раствору, содержащему катион Hg^{2+} , выпадает желтый осадок оксида ртути (II) HgO :



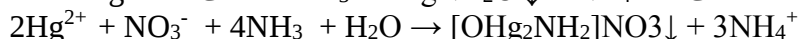
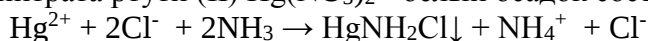
Осадок HgO растворяется в азотной кислоте, в растворах хлоридов и иодидов щелочных металлов с образованием соответственно $\text{Hg}(\text{NO}_3)_2$, HgCl_2 и комплекса $[\text{HgI}_4]^{2-}$:



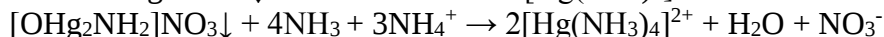
Выполнение реакции.

В пробирку вносят 3-4 капли водного раствора соли ртути (II) и прибавляют по каплям водный раствор NaOH или KOH . Выпадает желтый осадок оксида ртути (II) состава HgO .

При реакции с водным раствором аммиака катионы Hg^{2+} образуют белые осадки. Из водных растворов хлорида ртути (II) HgCl_2 выпадает белый осадок состава HgNH_2Cl , из водных растворов нитрата ртути (II) $\text{Hg}(\text{NO}_3)_2$ - белый осадок состава $[\text{OHg}_2\text{NH}_2]\text{NO}_3$:



Осадки растворяются (лучше - при нагревании) в избытке аммиака, но только в присутствии солей аммония, с образованием бесцветного комплексного катиона тетраамминртути (II) $[\text{Hg}(\text{NH}_3)_4]^{2+}$:

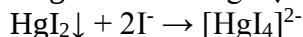
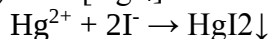


Выполнение реакции.

В одну пробирку вносят 3-4 капли водного раствора хлорида ртути (II) HgCl_2 , а в другую - столько же водного раствора нитрата ртути (II) $\text{Hg}(\text{NO}_3)_2$. В каждую пробирку прибавляют по каплям водный раствор аммиака до выпадения белых осадков. Затем в пробирки добавляют по 3-4 капли водного раствора соли аммония (NH_4Cl или NH_4NO_3) и по каплям - водный раствор аммиака при перемешивании до полного растворения осадков.

2. Реакция с иодидом калия (фармакопейная).

Катионы Hg^{2+} дают с иодид-ионами I^- в водном растворе красный осадок иодида ртути (II) HgI_2 , который при избытке иодид-ионов растворяется с образованием бесцветного тетраиоддмеркурата (II)-иона $[\text{HgI}_4]^{2-}$:



Мешают катионы Pb^{2+} , Cu^{2+} , Ag^+ , висмут (III) и некоторые другие, а также окислители.

Выполнение реакции 1.

В пробирку помещают 2-3 капли раствора соли ртути (II) и прибавляют каплю разбавленного (5 %-го) раствора иодида калия. Выпадает красный осадок иодида ртути (II) HgI_2 . При дальнейшем прибавлении по каплям (при встряхивании) раствора иодида калия осадок растворяется с образованием бесцветного раствора.

Реакцию можно также проводить капельным методом на фильтровальной бумаге - наблюдается появление красно-оранжевого пятна, исчезающего при добавлении избытка раствора иодида калия.

Выполнение реакции 2.

На лист фильтровальной бумаги наносят каплю разбавленного водного раствора иодида калия, затем - каплю раствора соли ртути (II). Возникает красно-оранжевое пятно. При дальнейшем добавлении по каплям раствора иодида калия пятно обесцвечивается. Эта методика рекомендуется для открытия катионов Hg^{2+} даже в присутствии мешающих катионов.

3. Реакция с сульфид-ионами (фармакопейная).

Катионы Hg^{2+} осаждаются из водных растворов сульфид-ионами S^{2-} в виде черно-коричневого осадка сульфида ртути (II) HgS . Реакция протекает в несколько стадий. Вначале образуется белый осадок, постепенно изменяющий окраску через желто-красную и бурую на коричнево-черную при избытке сульфид-ионов.

Так, при действии сероводорода H_2S на водный раствор хлорида ртути (II) HgCl_2 сначала выпадает белый осадок состава $2\text{HgS} \cdot \text{HgCl}_2$:



При избытке H_2S белый осадок превращается в коричнево-черный HgS :



Аналогично протекает реакция HgCl_2 с сульфидом натрия Na_2S . Сульфид ртути (II) HgS не растворяется в разбавленной азотной кислоте, но растворим в царской водке (смесь $\text{HCl} + \text{HNO}_3$):

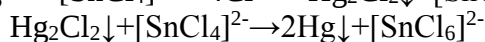


Выполнение реакции.

В пробирку вносят 2-3 капли раствора хлорида ртути (II) HgCl_2 и прибавляют по каплям раствор сульфида натрия Na_2S или сероводородной воды. Выпадает белый осадок, чернеющий при дальнейшем прибавлении раствора Na_2S или сероводородной воды.

4. Реакция с хлоридом олова (II).

Катионы Hg^{2+} восстанавливаются оловом (II) вначале до катионов Hg_2^{2+} , а затем - до металлической ртути Hg . Так, при взаимодействии хлорида ртути (II) HgCl_2 с хлоридом олова (II) образуется белый осадок каломели Hg_2Cl_2 , который темнеет за счет выделения мелкодисперсной металлической ртути:



Мешают катионы Ag^+ , Hg_2^{2+} , Sb^{3+} , Bi^{3+} .

Выполнение реакции.

В пробирку вносят 2-3 капли раствора хлорида ртути (II) HgCl_2 и прибавляют по каплям солянокислый раствор хлорида олова (II). Выпадает белый осадок Hg_2Cl_2 , который постепенно темнеет.

Реакцию можно проводить капельным методом на фильтровальной бумаге: при нанесении на бумагу капли раствора хлорида олова (II) и капли раствора хлорида ртути (II) появляется темное пятно.

Аналогично протекают реакции солей ртути (II) с некоторыми другими восстановителями, например, с металлической медью. Для проведения этой реакции на медную поверхность наносят каплю раствора соли ртути (II). На поверхности возникает темное (черно-серое) пятно, которое при протирании фильтровальной бумагой становится серебристо-блестящим.

Другие реакции катионов ртути (II).

Известны качественные реакции на ртуть (II) с рядом других неорганических и органических реагентов - с хромат-ионами (образуется желтый HgCrO_4), с ортофосфат-ионами (белый $\text{Hg}_3(\text{PO}_4)_2$), с дифенилкарбазидом и с дифенилкарбазоном (комплексы сине-фиоле-тового цвета), с дитизоном (желто-оранжевый или красный комплексы, в зависимости от условий проведения реакции).

Аналитические реакции катионов кобальта Со (II).

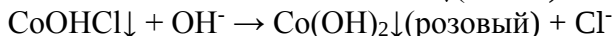
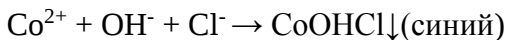
Аква-ионы кобальта (II) октаэдрической конфигурации $[\text{Co}(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+}$ окрашены в розовый цвет, поэтому разбавленные водные растворы солей кобальта (II) также имеют розовую окраску. Однако при упаривании водных растворов солей кобальта (II) их фиолетовая окраска меняется на синюю, характерную для комплексов кобальта (II) тетраэдрической структуры.

Соединения кобальта (II) сравнительно легко окисляются до соединений кобальта (III), причем в ряде случаев - уже кислородом воздуха (растворенным в воде), что необходимо учитывать при проведении качественных реакций на кобальт (II). В водных

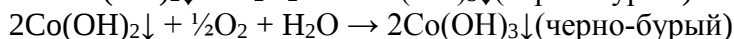
растворах кобальт (II) и кобальт (III) присутствуют исключительно в форме комплексных соединений. Комплексы кобальта (III) устойчивее комплексов кобальта (II), хотя известны и стабильные комплексы кобальта (II).

1. Реакция со щелочами.

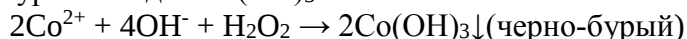
Катионы Co^{2+} при реакции с щелочами вначале образуют синий осадок гидроксохлорида кобальта (II) (например, CoOHCl), которая затем переходит в розовый осадок гидроксида кобальта (II) Co(OH)_2 . Так, при взаимодействии хлорида кобальта (II) со щелочью реакция протекает по схеме:



Розовый гидроксид кобальта (II) Co(OH)_2 медленно бурет вследствие окисления кислородом воздуха до черно-бурого гидроксида кобальта (III):



Действие смеси H_2O_2 со щелочью на раствор соли кобальта (II) сразу приводит к образованию черно-бурого осадка Co(OH)_3 :



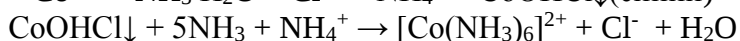
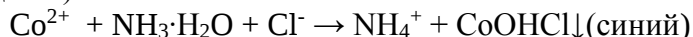
Если к розовому осадку Co(OH)_2 прибавить H_2O_2 , то реакция окисления Co(OH)_2 в черно-бурый Co(OH)_3 протекает практически мгновенно.

Выполнение реакции.

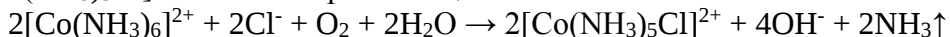
В пробирку вносят 3 капли раствора соли кобальта (II), например, CoCl_2 , и медленно, по каплям, при непрерывном перемешивании смеси прибавляют водный раствор NaOH или KOH до образования синего осадка CoOHCl , переходящего при дальнейшем прибавлении щелочи в розовый осадок Co(OH)_2 , который через некоторое время постепенно темнеет за счет окисления до Co(OH)_3 .

2. Реакция с аммиаком.

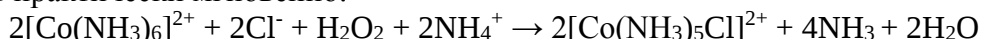
При реакции катионов Co^{2+} с аммиаком также вначале образуется синий осадок основной соли. Дальнейшее прибавление раствора аммиака приводит к растворению осадка с образованием гексамминкобальт (II)-катионов $[\text{Co(NH}_3)_6]^{2+}$ грязно-желтого цвета (раствор - желтого цвета):



На воздухе раствор постепенно принимает вишнево-красный цвет вследствие окисления кобальта (II) до кобальта(III) с образованием хлоропентаминкобальт(III)-анионов $[\text{Co(NH}_3)_5\text{Cl}]_2^-$ вишнево-красного цвета:



В присутствии пероксида водорода и солей аммония реакция окисления Co^{2+} до Co^{3+} протекает практически мгновенно:



Выполнение реакции.

В пробирку вносят 3 капли раствора хлорида кобальта (II) и медленно, по каплям прибавляют раствор аммиака до выпадения синего осадка CoOHCl . Добавляют несколько кристаллов хлорида аммония и продолжают прибавление раствора аммиака при перемешивании смеси до полного растворения осадка и образования желтого раствора. При стоянии на воздухе раствор постепенно меняет окраску на вишнево-красную.

В другую пробирку вносят 3 капли раствора хлорида кобальта (II), прибавляют 2 капли раствора пероксида водорода и затем по каплям - раствор аммиака до выпадения черно-бурого осадка гидроксида кобальта (III). Добавляют по каплям концентрированный раствор аммиака до растворения осадка и образования вишнево-красного раствора, содержащего комплексы $[\text{Co(NH}_3)_5\text{Cl}]^{2+}$.

3. Реакция с тиоцианат-ионами.

Катионы Co^{2+} в слабо кислой среде реагируют с тиоцианат-ионами NCS^- с образованием синего комплекса - тетратиоцианатокобальтат(II)-иона:



Комплекс в водных растворах неустойчив и равновесие комплексообразования смещено влево в сторону образования розового аквакомплекса кобальта (II). Поэтому реакцию проводят при избытке тиоцианат-ионов, чтобы сместить равновесие вправо.

Равновесие смещается вправо также в водно-ацетоновых растворах, в силу чего реакцию иногда проводят в водно-ацетоновой среде (ацетон хорошо смешивается с водой).

В растворах органических растворителей (изоамиловый спирт, эфир) устойчивость комплекса повышается. Поэтому при проведении данной реакции водный раствор, содержащий катионы Co^{2+} , смешивают с небольшим количеством органического растворителя (обычно - смесь изоамилового спирта и диэтилового эфира). При этом тетратиоцианатный комплекс кобальта (II) переходит в органическую фазу и окрашивает ее в синий цвет. Предел обнаружения ионов кобальта (II) этой реакцией - 0,5 мкг.

Проведению реакции мешают катионы железа (III), меди (II), также образующие окрашенные соединения с тиоцианат-ионами желто-бурый комплекс меди (II) и красные комплексы железа (III). Мешающее действие этих катионов можно устранить, восстановив их хлоридом олова (II) до железа (II) и меди (I).

Мешающее действие катионов Fe^{3+} устраняют также, связывая их в устойчивые бесцветные комплексы такими маскирующими агентами, как фторид- и тартрат-анионы, прибавляя фторид натрия NaF или тартрат натрия-калия $\text{NaKC}_4\text{H}_4\text{O}_6$ соответственно. В качестве маскирующих агентов используют также оксалат-ионы $\text{C}_2\text{O}_4^{2-}$ и ортофосфат-ионы PO_4^{3-} .

Выполнение реакции.

В пробирку вносят 2 - 3 капли раствора соли кобальта (II), прибавляют 8 - 10 капель насыщенного раствора тиоцианата калия KNCS или аммония NH_4NCS (или несколько кристаллов этих солей), 5 - 6 капель органического растворителя (изоамиловый спирт или смесь изоамилового спирта с диэтиловым эфиром) и встряхивают смесь. Верхний слой органической фазы окрашивается в синий цвет.

В другую пробирку вносят 2 - 3 капли раствора соли кобальта (II), 2- 3 капли раствора соли железа (III) и прибавляют 5 - 6 капель насыщенного раствора тиоцианата калия или аммония. Раствор принимает красную окраску - цвет тиоцианатных комплексов железа (III), на фоне которого нельзя увидеть синюю окраску тиоцианатных комплексов кобальта (II). К смеси прибавляют порошкообразные NaF или $\text{NaKC}_4\text{H}_4\text{O}_6$ до исчезновения красной окраски. Затем добавляют 5-6 капель органического растворителя и встряхивают пробирку. Наблюдается синее окрашивание верхней жидкой органической фазы.

Реакцию можно также проводить капельным методом на фильтровальной бумаге. Для этого на лист фильтровальной бумаги наносят каплю концентрированного раствора тиоцианата калия или аммония, каплю раствора соли кобальта (II) и высушивают бумагу на воздухе. Наблюдают образование синего пятна.

4. Реакция с сульфид-ионами.

Катионы Co^{2+} при реакции с сульфид-ионами образуют черный осадок сульфида кобальта (II) CoS :



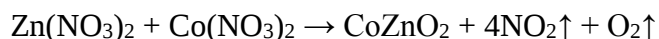
Свежевыпавший осадок CoS растворяется в минеральных кислотах, однако при стоянии он превращается в форму, трудно растворимую в разбавленной HCl , но растворимую в кислотах в присутствии окислителей.

Выполнение реакции.

В пробирку вносят 2-3 капли раствора соли кобальта (II) и прибавляют 2-3 капли раствора сульфида аммония NH_4S . Выпадает черный осадок сульфида кобальта CoS .

5. Реакция с солями цинка - образование «зелени Ринмана».

Если на листок фильтровальной бумаги нанести несколько капель раствора нитрата цинка $Zn(NO_3)_2$ и несколько капель раствора нитрата кобальта $Co(NO_3)_2$, после чего листок подсушить и озолить (например, поместить его в фарфоровый тигель и внести в пламя газовой горелки), то образуется зола зеленого цвета - «зелень Ринмана» состава $CoZnO_2$:

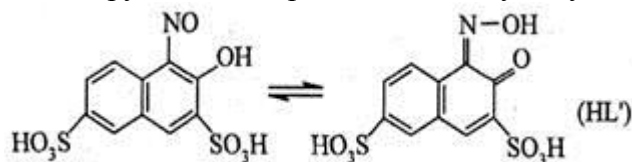


Выполнение реакции.

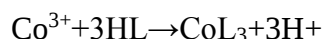
В пробирке или в фарфоровом тигле смешивают ~5 капель раствора $Zn(NO_3)_2$ и ~5 капель раствора $Co(NO_3)_2$. Смесь нагревают до кипения и кипятят около минуты. Горячим раствором смачивают полоску фильтрованной бумаги, высушивают ее и озолотят в фарфоровом тигле на газовой горелке. Образуется зола зеленого цвета.

6. Реакция с нитрозо-R-солью (фармакопейная).

Нитрозо-R-соль, которую можно представить в двух таутомерных формах



при взаимодействии с кобальтом (III), возникающем в кислой среде вследствие окисления кобальта (II) до кобальта (III), образует внутрикомплексное соединение состава CoL_3' (HL' - условное обозначение молекулы нитрозо-R-соли, как указано в вышеприведенной схеме) красного цвета:



Реакцию проводят в кислой среде при нагревании. Раствор окрашивается в красный цвет. При достаточно больших концентрациях из раствора выпадает красный осадок внутрикомплексного соединения. Реакция довольно чувствительна: предел обнаружения равен 0,05 мкг.

Выполнение реакции.

В пробирку вносят 3 - 4 капли раствора соли кобальта (II), 3 - 4 капли разбавленного раствора HCl . Раствор в пробирке нагревают до кипения, прибавляют 3 - 4 капли свежеприготовленного раствора нитрозо-R-соли в 50%-й уксусной кислоте и нагревают до кипения. Раствор окрашивается в красный цвет и из него выпадает красный осадок.

Другие реакции катиона кобальта (II).

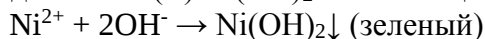
Катионы кобальта (II) с нитритом калия KNO_2 в уксуснокислой среде образуют (после окисления до кобальта (III)) желтый кристаллический осадок гексанитрокобальтата (III) калия $K_3[Co(NO_2)_6]$; по этой реакции катионы кобальта можно открыть в присутствии катионов никеля, соединения кобальта с бурой $Na_2B_4O_7 \cdot 10H_2O$ образуют перлы синего цвета.

Аналитические реакции катионов никеля Ni (II).

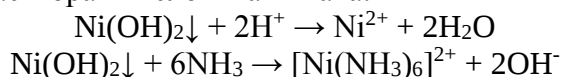
Аквакомплексы никеля (II) $[Ni(H_2O)_6]^{2+}$ окрашены в зеленый цвет, поэтому водные растворы солей никеля (II) имеют зеленую окраску. В растворах никель (II) присутствует только в форме комплексных соединений.

1. Реакция со щелочами.

Катионы никеля (II) Ni^{2+} осаждаются щелочами из водных растворов в виде малорастворимого гидроксида никеля (II) $Ni(OH)_2$ зеленого цвета:



Осадок растворяется в растворах кислот и аммиака:

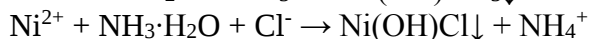
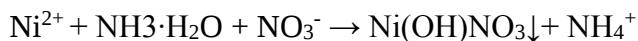


Выполнение реакции.

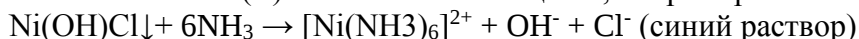
В пробирку вносят 2 - 3 капли раствора соли никеля (II) и прибавляют по каплям при перемешивании раствор щелочи. Выпадает светло-зеленый осадок.

2. Реакция с аммиаком.

Аммиак осаждает из растворов солей никеля (II) светло-зеленые осадки основных никеля (II), например:



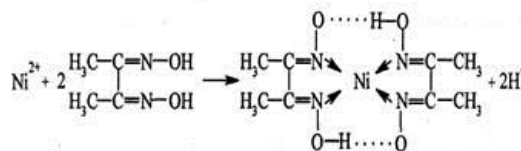
В избытке аммиака осадки оксисолей никеля (II) растворяются с образованием комплексных гексамминникель(II)-катионов синего цвета, например:



Гексамминникель (II) хлорид $[\text{Ni}(\text{NH}_3)_6]\text{Cl}_2$, гексамминникель (II) нитрат $[\text{Ni}(\text{NH}_3)_6](\text{NO}_3)_2$, гексамминникель (II) сульфат $[\text{Ni}(\text{NH}_3)_6]\text{SO}_4$ хорошо растворяются в воде. Некоторые другие гексааммиакаты никеля (II), такие, как фиолетовый гексамминникель (II) бромид $[\text{Ni}(\text{NH}_3)_6]\text{Br}$, голубой гексамминникель (II) перхлорат $[\text{Ni}(\text{NH}_3)_6](\text{ClO}_4)_2$, в воде малорастворимы.

Выполнение реакции.

В пробирку вносят 2-3 капли раствора хлорида никеля (II) NiCl_2 , (или нитрата $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2$, или сульфата NiSO_4) и прибавляют по каплям при перемешивании *разбавленный* раствор аммиака до выпадения зеленого осадка $\text{Ni}(\text{OH})\text{Cl}$. Добавляют по каплям при перемешивании *концентрированный* (25%-й) раствор аммиака до полного растворения осадка и образования раствора синего цвета. Осторожно нагревают смесь и прибавляют к ней по каплям концентрированный раствор бромид калия KBr до выпадения фиолетового осадка $[\text{Ni}(\text{NH}_3)_6]\text{Br}_2$.



(здесь точками обозначены водородные связи $\text{O} \cdots \text{H}$).

3. Реакция с диметилглиоксимом (реактивом Чугаева).

Катионы Ni^{2+} при реакции с диметилглиоксимом (реактивом Чугаева) при $\text{pH} \approx 6 - 9$ образуют малорастворимое в воде внутрикомплексное соединение розово-красного цвета - бисдиметилглиоксиматоникель (II) (старое название - «никельдиметилглиоксим»): Обычно реакцию проводят в среде аммиака. Осадок растворяется в сильных кислотах и щелочах, нерастворим в растворах аммиака.

Катионы кобальта (II) в малых концентрациях не мешают определению никеля. Мешают катионы Cu^{2+} , Pb^{2+} , Fe^{2+} , Fe^{3+} . Разработаны методики для устранения их мешающего действия.

Эта реакция, впервые предложенная, является наиболее характерной на катионы никеля (II) и высокочувствительной: предел обнаружения равен 0,16 мкг, предельное разбавление - 3-105 мл/г. Чувствительность реакции повышается в присутствии небольших количеств окислителей (бром, иод и др.), переводящих никель (II) в никель (III), комплекс которого с диметилглиоксимом имеет еще более интенсивную окраску.

Выполнение реакции.

В пробирку вносят 3 - 4 капли раствора соли никеля (II), прибавляют 3 - 4 капли концентрированного раствора аммиака и 1 каплю спиртового раствора диметилглиоксима. Выпадает розово-красный осадок комплекса. Реакцию можно проводить капельным методом на фильтровальной бумаге. Для этого на листок фильтровальной бумаги наносят каплю раствора соли никеля (II), затем каплю спиртового раствора диметилглиоксима. Бумагу держат над склянкой с концентрированным раствором аммиака (в парах аммиака) до появления розово-красного пятна.

Другие реакции катионов никеля (II).

Катионы Ni^{2+} с сульфид-ионами S^{2-} в нейтральной среде образуют черный осадок сульфида никеля (II) NiS ; со смесью щелочи и хлорной воды - черно-бурый осадок гидроксида никеля (III) $\text{Ni}(\text{OH})_3$; с тиоцианатом калия KNCs и пиридином (Py) - голубой осадок комплекса состава $[\text{NiPy}_4](\text{NCS})_2$; с рубановодородной кислотой - сине-фиолетовый осадок рубаната никеля, малорастворимый в кислотах и аммиаке.

Рейтинговая контрольная работа 4. **Окислительно-восстановительные процессы**

Вариант 1

1. Подобрать коэффициенты в следующих уравнениях реакций:
а) $\text{MnO}_4^- + \text{SO}_3^{2-} + \text{H}^+ \rightarrow \text{Mn}^{2+} + \text{SO}_4^{2-} + \text{H}_2\text{O}$
б) $\text{MnO}_4^- + \text{NO}_2^- + \text{H}^+ \rightarrow \text{Mn}^{2+} + \text{NO}_3^- + \text{H}_2\text{O}$
2. Привести примеры использования реакций окисления-восстановления в качественном анализе для: а) растворения твердых соединений; б) разделения и маскировки ионов; в) открытия ионов.
3. Определить произведение растворимости AgI , если ЭДС гальванического элемента Ag/AgI (нас.), 1 М KI равен -0,151 В.
4. Как можно определить электродный потенциал обратимой окислительно-восстановительной реакции?
5. Почему избыток хлорид-ионов мешает обнаружению иона марганца по реакции образования перманганат-аниона? Ответ подтвердите расчетами.
6. Вычислить потенциал водородного электрода в растворе, полученном смешиванием 43 мл H_2O , 2 мл 0,25 М HCl и 5 мл 0,1 М NH_3 .
7. Вычислить равновесные концентрации ионов MnO_4^- , Mn^{2+} , Fe^{2+} , Fe^{3+} в растворе, полученном смешиванием 20 мл 0,1 М KMnO_4 и 20 мл 0,1 М FeSO_4 при $\text{pH}=0$.

Вариант 2

1. Подобрать коэффициенты в следующих уравнениях реакций:
а) $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-} + \text{I}^- + \text{H}^+ \rightarrow \text{Cr}^{3+} + \text{I}_2 + \text{H}_2\text{O}$
б) $\text{MnO}_4^- + \text{Cl}^- + \text{H}^+ \rightarrow \text{Mn}^{2+} + \text{Cl}_2 + \text{H}_2\text{O}$
2. Что принято в качестве условного нуля отсчета шкалы потенциалов? Как устроен водородный электрод?
3. Сформулируйте правило записи гальванического элемента.
4. Почему не удастся обнаружить ион марганца (II) действом окислителя на концентрированные растворы солей марганца (II)? Ответ подтвердите расчетами.
5. В 1 л раствора, содержащего 0,1 М H_2O_2 и 1 М раствор HCl , растворили 33,2 г KI . Вычислить равновесные концентрации H_2O_2 , I^- , I_2 .
6. Вычислить потенциал водородного электрода в растворе, 1 л которого содержит 5,61 г KOH .
7. Вычислить потенциал водородного электрода в растворе, 1 л которого содержит 0,5 моль CH_3COOH и 0,5 моль $\text{Ca}(\text{CH}_3\text{COO})_2$.

Тема 6. Анионы и анализ сухого вещества

Собеседование

1. Классификация анионов по кислотно-щелочной классификации.
2. Групповые реагенты на анионы I, II, III группы.
3. Составление схемы разделения и определения анионов I аналитической группы.
4. Составление схемы разделения и определения анионов II аналитической группы.
5. Составление схемы разделения анионов II и III аналитических групп.
6. Составление схемы разделения и определения анионов III группы.
7. Составление схемы разделения анионов I-III аналитических групп.
8. Составить схему хода анализа смеси сухих солей хлорида калия и ацетата свинца.

Написать уравнение реакции открытия ионов.

9. Составить схему хода анализа смеси сухих солей нитрата олова, хлорида аммония, сульфата калия. Написать уравнение реакции открытия ионов.

10. Составить схему хода анализа смеси сухих солей хлорида цинка и сульфата аммония. Написать уравнение реакции открытия ионов.

11. Составить схему хода анализа смеси сухих солей карбоната аммония и фосфата натрия. Написать уравнение реакции открытия ионов.

12. Составить схему хода анализа смеси сухих солей ацетата ртути(I) и хлорида калия. Написать уравнение реакции открытия ионов.

Лабораторная работа 6 **Реакции и ход анализа анионов**

1. Общая характеристика анионов

Анионами называются отрицательно заряженные ионы, существующие в кристаллах с ионной решеткой, в соляных расплавах и возникающие в водных растворах солей, кислот и оснований при электролитической диссоциации.

Все анионы можно разделить на три группы на основании различной растворимости их бариевых и серебряных солей.

Анионы в большинстве случаев не мешают обнаружению друг друга. Поэтому к реакциям отделения приходится прибегать в сравнительно редких случаях. Чаще обнаружение анионов ведут дробным методом, т.е. в отдельных порциях исследуемого раствора. В соответствии с этим при анализе анионов групповые реагенты применяют обычно не для разделения групп, а в основном, для того чтобы установить их наличие или отсутствие. Понятно, если отсутствие данной группы, то нет смысла проводить реакции на отдельные входящие в нее анионы. Таким образом, проведение групповых реакций значительно облегчает работу.

2. Общая характеристика анионов I аналитической группы

К первой группе анионов относятся ионы: SO_4^{2-} (сульфат-ион), CO_3^{2-} (карбонат-ион), SiO_3^{2-} (силикат-ион), PO_4^{3-} (фосфат-ион), BO_2^- (борат-ион), или $\text{B}_4\text{O}_7^{2-}$ (тетраборат-ион), SO_3^{2-} (сульфит-ион), $\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$ (тиосульфат-ион), AsO_4^{3-} (арсенат-ион), AsO_3^{3-} (арсенит-ион), CrO_4^{2-} (хромат-ион), $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$ (бихромат-ион), F^- (фторид-ион), $\text{C}_2\text{O}_4^{2-}$ (оксалат-ион).

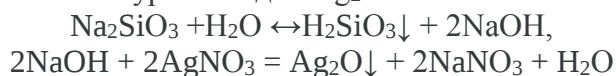
Действие групповых реагентов:

Перечисленные анионы образуют с Ba^{2+} малорастворимые в воде соли, которые (за исключением BaSO_4) растворимы в разбавленных минеральных кислотах. Поэтому анионы первой группы, кроме SO_4^{2-} , не осаждаются из кислых растворов в виде солей бария.

В соответствии со сказанным групповым реагентом I группы анионов является BaCl_2 в нейтральном или слабощелочном (pH 7-9) растворе.

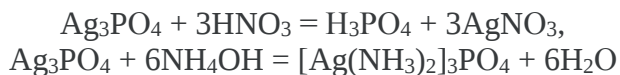
AgNO_3 в нейтральной среде образует осадки со всеми анионами первой группы: Ag_2SO_4 (выпадает из концентрированных растворов), Ag_2CO_3 , AgBO_2 , Ag_2SiO_3 - белого цвета и Ag_3PO_4 - желтого цвета.

Соли слабых кислот: Na_2SiO_3 , $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7$ (NaBO_2), Na_2CO_3 могут вследствие гидролиза также образовывать бурый осадок Ag_2O :



Соли, образуемые анионами I группы с Ag^+ , в отличие от солей, образуемых анионами II группы, растворимы в разбавленных кислотах, в аммиаке и даже в воде (Ag_2SO_4 , AgF).

Например,



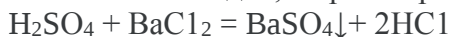
1. Реакции сульфат-иона SO_4^{2-}

1. Хлорид бария.

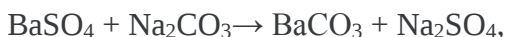
BaCl₂ образует с сульфат-ионами осадок сульфата бария, не растворимого в кислотах.

Выполнение реакции:

К 3-5 каплям раствора, подкисленного HCl, прибавляют несколько капель раствора BaCl₂. Выпадает белый кристаллический осадок, не растворимый в кислотах,



На будущее! Если нужно растворить BaSO₄, то поступают так. К осадку BaSO₄ прибавляют насыщенный раствор Na₂CO₃, перемешивают, ставят в нагретую водяную баню на 1-2 мин. Центрифугируют, раствор сливают. К осадку прибавляют свежую порцию раствора Na₂CO₃, и далее поступают, как указано выше. После 3-5-кратной обработки свежими порциями Na₂CO₃ осадок BaSO₄ практически полностью превратится в BaCO₃



который можно растворить в HCl или в CH₃COOH.

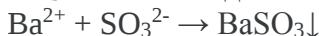
2. Соли стронция (Sr²⁺) образуют белый осадок SrSO₄, почти нерастворимый в кислотах.

3. Соли свинца (Pb²⁺) дают белый осадок PbSO₄, растворимый в едких щелочах и в ацетате аммония.

4. Нитрат серебра AgNO₃ с разбавленными растворами сульфатов осадка не выделяют, т.к. Ag₂SO₄ довольно хорошо растворим в воде. Однако в концентрированных растворах сульфатов осадок Ag₂SO₄ (белого цвета) может образоваться.

2. Реакции сульфит-иона SO₃²⁻

1. Хлорид бария BaCl₂ образует с SO₃²⁻ белый осадок BaSO₃ (растворимый в кислотах):



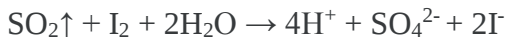
2. Нитрат серебра AgNO₃ дает с растворами сульфитов белый осадок Ag₂SO₃, растворимый в HNO₃ и в избытке SO₃²⁻ ионов.

3. Соли стронция (Sr²⁺) образуют с растворами сульфитов белый осадок SrSO₃ (отличие от S₂O₃²⁻), также растворимый в кислотах.

4. Минеральные кислоты разлагают все сульфиты, растворимые и нерастворимые в воде, с выделением сернистого ангидрида SO₂, который легко распознать по запаху горящей серы:



Для обнаружения SO₂ используют его способность обесцвечивать растворы йода или KMnO₄, например:



Перманганат калия KMnO₄ окисляет SO₂ частично до серной, а частично до дитионовой кислоты H₂S₂O₆:



Реакцию проводят в одном из приборов для обнаружения газов (рис.1):



Рис. 1. Прибор для обнаружения газов: 1- колено для реагента; 2 - колено для исследуемого раствора; 3 - пробка.

Выполнение реакции:

Помещают несколько капель очень разбавленного раствора йода, окрашенного раствором крахмала в синий цвет, в одно колено прибора, в другое колено его вносят несколько капель исследуемого раствора сульфита и прибавляют к нему раствор HCl или H₂SO₄. Отверстие прибора сейчас же закрывают резиновой пробкой и наблюдают

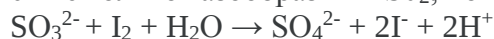
обесцвечивание раствора йода под влиянием выделяющегося SO_2 . Для ускорения реакции колено прибора с сульфитом подогревают. Можно пользоваться и другими приборами для обнаружения газов.

Раствор йода в описанном опыте можно заменить очень разбавленным раствором KMnO_4 .

Кроме сульфитов при подкислении выделяют SO_2 и тиосульфаты. Сульфиды при действии кислот выделяют H_2S , тоже обесцвечивающий растворы йода и KMnO_4 . Таким образом, в присутствии $\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$ и S^{2-} указанная проба неприменима.

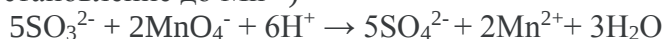
5. Реакции восстановления, производимые SO_3^{2-} .

Йод восстанавливается не только газообразным SO_2 , но и растворами сульфитов:



При этом раствор приобретает кислую реакцию, что является дополнительным признаком наличия SO_3^{2-} . Ионы $\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$ и S^{2-} при восстановлении йода кислоты не образуют.

Перманганат также восстанавливается сульфитами, причем реакцию можно проводить и в кислой, и в щелочной среде. Например, если к раствору Na_2SO_3 , подкисленному серной кислотой, прибавлять по каплям раствор KMnO_4 , последний обесцвечивается (восстановление до Mn^{2+})



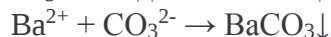
При восстановлении в щелочной среде реакция протекает иначе. Сначала малиновая окраска MnO_4^- переходит в зеленую вследствие образования аниона марганцовистой кислоты MnO_4^{2-} , отвечающего марганцу в степени окисления 6+. Если полученный зеленый раствор нагреть, он бурет и выделяет бурый осадок марганцоватистой кислоты $\text{MnO}(\text{OH})_2$:



Подобным же образом перманганат в щелочной среде восстанавливается до $\text{MnO}(\text{OH})_2$ и многими другими анионами-восстановителями, например S^{2-} , $\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$, AsO_3^{3-} , SCN^- , $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{4-}$ и I^- .

3. Реакции карбонат-иона CO_3^{2-}

1. Хлорид бария BaCl_2 осаждает CO_3^{2-} в виде белого осадка BaCO_3 ,



растворимого в разбавленных минеральных кислотах и даже в CH_3COOH с выделением CO_2 . При действии серной кислоты одновременно с растворением BaCO_3 образуется малорастворимый сульфат бария.

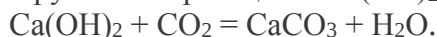
2. Нитрат серебра AgNO_3 дает с растворами карбонатов белый осадок Ag_2CO_3 , растворимый в кислотах. При действии HCl образуется AgCl . При кипячении Ag_2CO_3 разлагается на Ag_2O и CO_2 .

3. Действие кислот. Кислоты вытесняют из карбонатов слабую угольную кислоту, которая быстро разлагается на CO_2 и H_2O



Реакция сопровождается бурным выделением газа.

Выделяющийся газ можно обнаружить по реакции с $\text{Ca}(\text{OH})_2$ или $\text{Ba}(\text{OH})_2$



Выполнение реакции:

К исследуемому раствору в пробирке добавляют несколько капель H_2SO_4 или HCl , наблюдают выделение газа. Если во время выделения газа внести в пробирку согнутую проволочку, в ушке которой находится капля прозрачного раствора $\text{Ba}(\text{OH})_2$ или $\text{Ca}(\text{OH})_2$, то можно заметить помутнение раствора.

4. Обнаружение CO_3^{2-} в присутствии SO_3^{2-} и $\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$.

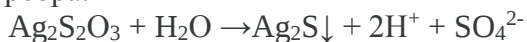
Присутствие SO_3^{2-} или $\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$ мешает обнаружению CO_3^{2-} , так как SO_2 , выделяющийся при действии кислот на сульфиты и тиосульфаты при поглощении раствором $\text{Ca}(\text{OH})_2$, может дать белый осадок CaSO_3 . Обнаружив данные анионы,

необходимо их окислить. Для этого перед прибавлением H_2SO_4 к раствору прибавляют избыток (4-6 капель) раствора H_2O_2 . Затем опыт ведут, как описано выше (п.3). Перекись водорода можно заменить и другими окислителями, например KMnO_4 , $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ и т.п.

4. Реакции тиосульфат-иона $\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$

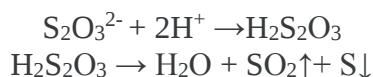
1. **Хлорид бария BaCl_2** , прибавленный в избытке, образует с анионом $\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$ белый осадок BaS_2O_3 . Тиосульфат бария способен к образованию пересыщенных растворов, поэтому при выполнении реакции следует потирать стенки пробирки стеклянной палочкой.

2. **Нитрат серебра AgNO_3** , прибавленный в избытке выделяет белый осадок $\text{Ag}_2\text{S}_2\text{O}_3$, который быстро желтеет, затем буреет и в конце концов становится черным вследствие превращения в сульфид серебра:



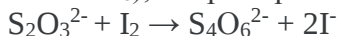
Это одна из наиболее характерных реакций $\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$. Выполняя ее, следует иметь в виду, что осадок $\text{Ag}_2\text{S}_2\text{O}_3$ растворяется в избытке тиосульфата с образованием комплексных ионов $[\text{AgS}_2\text{O}_3]^-$ и $[\text{Ag}(\text{S}_2\text{O}_3)_3]^{5-}$. Поэтому осадок выпадает только при избытке Ag^+ .

3. **Кислоты** выделяют из растворов тиосульфатов свободную $\text{H}_2\text{S}_2\text{O}_3$, которая разлагается на H_2O , SO_2 и S:



Образующаяся при реакции сера вызывает помутнение раствора, которое наступает тем скорее, чем больше концентрация тиосульфат-иона и выше температура раствора. Так как сульфаты в аналогичных условиях выделяют SO_2 , но мути серы не образуется, реакция позволяет обнаруживать $\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$ в присутствии SO_3^{2-} и является одной из важнейших реакций тиосульфат-иона.

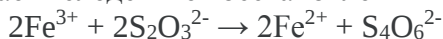
4. **Раствор йода** обесцвечивается растворами тиосульфатов с образованием тетраионов (т. е. солей тетраионовой кислоты $\text{H}_2\text{S}_4\text{O}_6$), например:



Реакция йода с тиосульфатом широко применяется в количественном анализе.

5. **Перманганат калия KMnO_4** восстанавливается тиосульфатами в кислой среде до Mn^{2+} , а в щелочной – до $\text{MnO}(\text{OH})_2$, выпадающего в виде бурого осадка. При этом образуются сульфаты и тетраионаты.

6. **Хлорид железа (III)** дает с растворами тиосульфатов быстро исчезающее темно-фиолетовое окрашивание, обусловленное образованием комплексного соединения $\text{Na}[\text{Fe}(\text{S}_2\text{O}_3)_2]$. Окраска исчезает вследствие восстановления железа (III) до железа (II):



5. Реакции оксалат – иона $\text{C}_2\text{O}_4^{2-}$

Оксалат-ион $\text{C}_2\text{O}_4^{2-}$ является анионом щавелевой кислоты $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4$.

Свободная щавелевая кислота – вещество белого цвета, кристаллизующееся с двумя молекулами кристаллизационной воды. Она хорошо растворима в воде и является двухосновной кислотой средней силы. При умеренном нагревании легко возгоняется. Сильное прокалывание вызывает разложение ее на H_2O , CO_2 и CO. Из солей $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4$ (оксалатов) растворимы лишь соли щелочных металлов и магния. Остальные оксалаты малорастворимы в воде, но растворяются в минеральных кислотах.

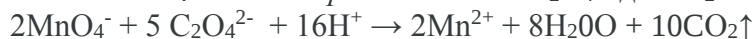
Анион $\text{C}_2\text{O}_4^{2-}$ бесцветен.

1. **Хлорид бария BaCl_2** дает с $\text{C}_2\text{O}_4^{2-}$ белый осадок BaC_2O_4 , растворимый в минеральных кислотах и (при кипячении) в уксусной кислоте.

2. **Нитрат серебра AgNO_3** осаждает белый творожистый осадок $\text{Ag}_2\text{C}_2\text{O}_4$, растворимый в HNO_3 и NH_4OH .

3. **Соли кальция (Ca^{2+})** осаждают $\text{C}_2\text{O}_4^{2-}$ в виде белого осадка CaC_2O_4 , растворимого в минеральных кислотах, но *нерастворимого в уксусной кислоте*. Отношение к уксусной кислоте отличает CaC_2O_4 от солей кальция всех других изучаемых анионов, за исключением CaF_2 (и CaSO_4 , который может образоваться в случае большой концентрации ионов SO_4^{2-} в растворе).

4. Перманганат калия $KMnO_4$ в кислой среде окисляет $C_2O_4^{2-}$ до CO_2 :



Выполнение реакции:

Реакцию ведут при нагревании раствора до 70-80°C. Течение реакции легко заметить по обесцвечиванию перманганата, прибавляемого по каплям к нагретому кислому исследуемому раствору. Обесцвечивание обычно начинается не сразу. Прибавление 1-2 капель раствора $MnSO_4$ каталитически ускоряет реакцию. Так как обесцвечивать (т. е. восстанавливать) $KMnO_4$ способны и другие восстановители, например сульфиды, сульфиты, тиосульфаты, нитриты, то, обнаруживая этой реакцией $C_2O_4^{2-}$, его отделяют от восстановителей осаждением CaC_2O_4 в присутствии CH_3COOH .

Для этого, взяв в пробирку несколько капель исследуемого раствора, слегка подщелачивают его $NaOH$. Устранив таким образом возможно присутствующие в растворе сильные кислоты, которые помешали бы осаждению CaC_2O_4 , подкисляют раствор уксусной кислотой до pH 4-5. К уксуснокислому раствору прибавляют избыток раствора $CaCl_2$ и несколько минут нагревают. Отцентрифугировав осадок солей кальция, *тщательно* промывают его горячей водой (для удаления остатков раствора, возможно содержащего отделяемые восстановители) и обрабатывают при нагревании 2 н. H_2SO_4 . Отделив осадок, к полученному раствору добавляют 1 каплю $MnSO_4$ и, нагрев на водяной бане, прибавляют по каплям 0,01 н. раствор перманганата. Обесцвечивание его указывает на присутствие $C_2O_4^{2-}$. В щелочной среде окисление $C_2O_4^{2-}$ перманганатом хотя и происходит, но протекает весьма медленно, так что по отрицательному результату реакции нельзя судить, об отсутствии $C_2O_4^{2-}$.

5. Концентрированная серная кислота при нагревании отнимает от щавелевой кислоты воду, причем выделяются равные объемы CO_2 и окиси углерода CO . Окись углерода при зажигании горит синим пламенем:



6. Резорцин $C_6H_4(OH)_2$, растворенный в 100-кратном по массе количестве концентрированной H_2SO_4 , при нагревании с сухими оксалатами до появления «дыма» SO_3 дает характерное синее окрашивание

7. Прокаливание вызывает разложение оксалатов с незначительным обугливанием. Оксалаты щелочных металлов и бария образуют при этом соответствующие карбонаты и окись углерода, например:



Оксалаты железа, никеля, кобальта, меди и благородных металлов образуют при прокаливании свободные металлы, а остальные оксалаты — окиси металлов.

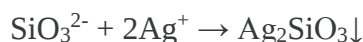
6. Реакции силикат-иона SiO_3^{2-}

В природных условиях существуют и могут быть получены искусственно весьма разнообразные соединения кремния, называемые силикатами. Они представляют собой соли различных кремневых кислот, состав которых может быть выражен общей формулой $mSiO_2 \cdot nH_2O$.

В большинстве случаев кремневые кислоты не удается выделить в чистом виде, и о существовании их приходится заключать лишь на основании наличия соответствующих солей. Из них растворимы в воде лишь соли щелочных металлов метакремневой кислоты Na_2SiO_3 и K_2SiO_3 , называемые «растворимыми стеклами». Водные 0,1 н. растворы их вследствие гидролиза имеют сильнощелочную реакцию ($pH > 12$). Некоторые нерастворимые в воде силикаты разлагаются минеральными кислотами с образованием свободных кремневых кислот; другие, наоборот, таким путем не разлагаются. Нерастворимые в воде и неразлагаемые кислотами силикаты могут быть переведены в раствор сплавлением со смесью Na_2CO_3 и K_2CO_3 , причем образуются растворимые силикаты щелочных металлов.

Растворы силикатов бесцветны.

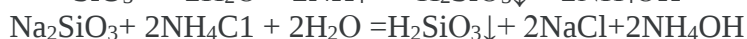
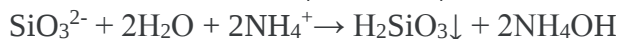
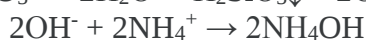
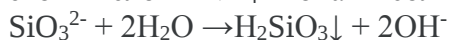
1. **Хлорид бария** $BaCl_2$ дает с SiO_3^{2-} белый осадок $BaSiO_3$. Кислоты разлагают его с образованием студенистого осадка, являющегося смесью различных кремневых кислот.
2. **Нитрат серебра** $AgNO_3$ выделяет из растворов силикатов, желтый осадок Ag_2SiO_3 , растворимый в HNO_3 :



3. **Разбавленные кислоты** при медленном прибавлении к не очень разбавленным растворам силикатов выделяют белый студенистый осадок (гель) кремневых кислот. Иногда все содержимое пробирки превращается в студень. При быстром прибавлении избытка кислоты, особенно к разбавленным растворам силиката, осадок выпадает не сразу, либо не выпадает в течение очень долгого времени. При этом кремневые кислоты остаются в растворе в виде коллоида (золя). Частично коллоидный раствор получается и при образовании студня. Поэтому осаждение кремневых кислот при действии кислот не может быть полным.

Для полного выделения кремневых кислот раствор несколько раз выпаривают досуха с концентрированной HCl . При этом кремневые кислоты обезвоживаются и переходят в практически нерастворимое состояние и после обработки остатка подкисленной водой могут быть отделены центрифугированием.

4. **Соли аммония** выделяют из растворов силикатов кремневую кислоту полнее, чем кислоты. Течение этой реакции является следствием нарушения равновесия гидролиза силиката и коагуляции кремневой кислоты NH_4^+ -ионами соли аммония:



Если на холоду осадок не выпадает, раствор нагревают несколько минут на водяной бане.

Следует иметь в виду, что алюминаты при нагревании с NH_4Cl дают осадок $Al(OH)_3$, по виду очень похожий на осадок кремневых кислот. Точно так же соединения олова и сурьмы при действии NH_4Cl выделяют аналогичные осадки гидроокисей. Поэтому во избежание ошибки рекомендуется делать поверочную реакцию на SiO_3^{2-} . Для этого часть исследуемого раствора досуха выпаривают, сухой остаток переносят на фильтр и обрабатывают 0,5%-ным уксуснокислым раствором красителя метиленового голубого. После промывания холодной водой остается студенистый осадок кремневой кислоты, окрашенный метиленовым голубым в синий цвет.

5. Микроскопическая реакция.

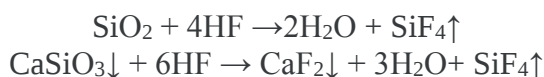
Выполнение реакции:

Крупинку исследуемого вещества растворяют во фтористоводородной кислоте (или обрабатывают раствором NH_4F в HCl) на предметном стекле, покрытом слоем парафина (или на фотопленке, с которой удален светочувствительный слой). В полученный раствор вносят крупинку $NaCl$. В присутствии кремния образуются кристаллы $Na_2[SiF_6]$. Предельное разбавление 1:20 000.

7. Реакции фторид – ионов F^-

Ион F^- является анионом фтористоводородной кислоты HF , представляющей собой летучую жидкость, кипящую при $19,4^\circ C$. Пары ее обладают резким запахом и *сильно ядовиты*. В отличие от остальных галогеноводородных кислот, HF кислота средней силы. Особенность ее заключается в неспособности F^- окисляться под действием химических реагентов, до свободного F_2 , так как фтор является наиболее сильным из всех известных окислителей. Другое отличие от этих кислот состоит в том, что фторид серебра AgF хорошо растворим в воде, в то время как $AgCl$, $AgBr$ и AgI в ней практически нерастворимы.

Характерной особенностью HF является ее способность взаимодействовать с SiO_2 и силикатами с выделением газообразного фторида кремния SiF_4 , например:



Фториды щелочных металлов и аммония, а также серебра, алюминия, олова и ртути в воде растворимы. Фториды щелочноземельных металлов, свинца, меди и цинка практически нерастворимы. Реакция растворов фторидов близка к нейтральной. Ион F^- бесцветен.

1. Хлорид бария BaCl_2 дает с F^- объемистый белый осадок BaF_2 , растворимый в избытке минеральной кислоты и в солях аммония.

2. Хлорид кальция CaCl_2 образует белый осадок CaF_2 малорастворимый в минеральных кислотах и нерастворимый в уксусной кислоте.

3. Ализарин и нитрат циркония (IV).

Если каплю раствора ализарина смешать с каплей раствора соли циркония (IV), образуется осадок циркон - ализаринового лака, окрашенный в фиолетовый цвет. Если затем к полученной смеси прибавить немного фторида, то ионы циркония (IV) будут связаны в более устойчивый комплекс $[\text{ZrF}_6]^{2-}$. Вследствие этого фиолетовая окраска циркон-ализаринового лака исчезает и появляется зеленовато-желтая окраска ализарина.

Фосфаты и оксалаты мешают реакции.

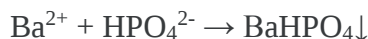
5. Микрокристаллоскопическая реакция.

Выполнение реакции:

К капле исследуемого раствора, подкисленного соляной кислотой, прибавляют немного твердой кремневой кислоты и затем крупинку NaCl . Образуются кристаллы $\text{Na}_2[\text{SiF}_6]$, окрашенные в бледно-розовый цвет. Предельное разбавление 1:2500.

8. Реакции фосфат-иона PO_4^{3-}

1. Хлорид бария BaCl_2 образует с раствором Na_2HPO_4 белый осадок BaHPO_4 (растворимый в кислотах):



Если вести реакцию в присутствии щелочей или NH_4OH , ион HPO_4^{2-} превращается PO_4^{3-} и в осадок выпадает $\text{Ba}_3(\text{PO}_4)_2$:



Осадок относится к кислотам так же, как и BaHPO_4 .

2. Нитрат серебра AgNO_3 образует желтый осадок Ag_3PO_4 , растворимый в HNO_3 и в NH_4OH . Напомним, что очень сходный с PO_4^{3-} ион AsO_4^{3-} образует с Ag^+ шоколадно-бурый осадок Ag_3AsO_4 .

3. Действие молибденовой жидкости.

Раствор молибдата аммония $(\text{NH}_4)_2\text{MoO}_4$ в HNO_3 образует с ионом PO_4^{3-} желтый кристаллический осадок, представляющий аммонийную соль фосфорно-молибденовой кислоты.

Выполнение реакции:

15-20 капель реактива $(\text{NH}_4)_2\text{MoO}_4 + \text{HNO}_3$ нагревают до кипения, вносят одну каплю испытуемого раствора и вновь нагревают.

Реактив добавляют в большом избытке, так как осадок фосфоромолибдата аммония растворяется в избытке фосфата.

Чувствительность реакции повышается при добавлении твердого NH_4NO_3 (влияние одноименных ионов NH_4^+ , понижающих растворимость осадка).

Реакции мешают ионы восстановителей.

3. Общая характеристика анионов II и III аналитических групп

Во вторую аналитическую группу входят анионы: Cl^- (хлорид-ион), Br^- (бромид-ион), I^- (йодид-ион), S^{2-} (сульфид - ион), SCN^- (роданид-ион), $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{4-}$ (гексацианоферрат (II), или ферроцианид-ион), $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{3-}$ (гексацианоферрат (III), или феррицианид-ион), CN^- (цианид-ион), BrO_3^- (бромат-ион), IO_3^- (иодат-ион), ClO^- (гипохлорит-ион) и др.

Действие групповых реактивов:

Эти анионы осаждаются Ag^+ в слабо азотнокислом растворе, так как образуемые ими соли серебра нерастворимы в разбавленной (2 н.) HNO_3 .

В отличие от анионов II группы, соли серебра, образованные анионами III группы, а также SO_4^{2-} и F^- , растворимы в воде, образованные же остальными анионами I группы – растворимы в разбавленной HNO_3 .

Следовательно, групповым реагентом II группы анионов является AgNO_3 в присутствии разбавленной HNO_3 . AgNO_3 образует осадки, не растворимые в кислотах: AgCl – белый; AgBr – слегка желтоватый, AgI – светло-желтый; AgBr частично растворим в NH_4OH .

Соли бария анионов II группы растворимы в воде. Поэтому, в отличие от анионов I группы, анионы II группы не осаждаются BaCl_2 .

В водных растворах анионы II группы бесцветны, за исключением $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{4-}$ и $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{3-}$.

К третьей группе относятся NO_3^- (нитрат-ион), NO_2^- (нитрит-ион), CH_3COO^- (ацетат-ион), ClO_3^- (хлорат-ион), MnO_4^- (перманганат-ион).

Характерной особенностью этой группы анионов является растворимость соответствующих солей бария и серебра, вследствие чего ни AgNO_3 , ни BaCl_2 не осаждают анионов III группы. Из солей серебра менее других растворимы AgNO_2 ($\text{PP} = 1,6 \cdot 10^{-4}$), CH_3COOAg ($\text{PP} = 4 \cdot 10^{-3}$) и AgClO_3 ($\text{PP} = 5 \cdot 10^{-2}$), которые поэтому могут выпадать в осадок из достаточно концентрированных растворов. Но при разбавлении водой и нагревании они легко растворяются. Группового реагента на третью группу нет. Анионы NO_3^- , NO_2^- , CH_3COO^- , ClO_3^- бесцветны, ион MnO_4^- малиново-фиолетового цвета. Основным отличительным свойством перманганат-иона является его высокая окислительная способность. По ходу анализа перманганат-ион восстанавливают каким-либо подходящим восстановителем до Mn^{2+} и обнаруживают в V аналитической группе катионов. Поэтому здесь реакции перманганат-иона не рассматриваются.

1. Реакции хлорид-иона Cl^-

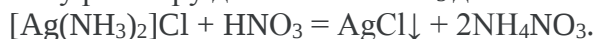
1. Действие AgNO_3 .

К нескольким каплям испытуемого раствора добавляют HNO_3 до кислой реакции (проба на лакмус) и несколько капель AgNO_3 .

В присутствии ионов Cl^- выпадает белый творожистый осадок AgCl . Осадок центрифугируют, промывают 1-2 раза дистиллированной водой и растворяют в NH_4OH .



К полученному прозрачному раствору добавляют HNO_3 до кислой реакции:



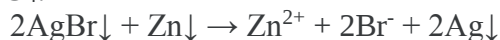
Наблюдают выпадение белого осадка.

Осадок AgCl как и AgI и AgBr , нерастворим в HNO_3 , но в отличие от них, легко растворяется в NH_3 и $(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$.

2. Реакции бромид-иона Br^- .

1. Нитрат серебра AgNO_3 дает с растворами бромидов бледно-желтый осадок AgBr , нерастворимый в HNO_3 . Осадок плохо растворим в NH_4OH и практически нерастворим в $(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$ и аммиачном растворе AgNO_3 .

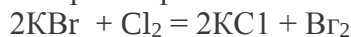
Бромид серебра легко разлагается при действии цинковой пыли в присутствии воды или 2 н. раствора H_2SO_4 :



переходят в раствор, где и могут быть обнаружены.

2. Действие окислителей.

Бромид-ионы легко окисляются хромом и другими окислителями, потенциал которых больше $E^\circ_{\text{Br}_2/\text{Br}^-}$. При этом выделяется свободный бром желтого цвета, который легко экстрагируется органическими растворителями:



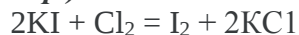
Выполнение реакции:

К 1-2 каплям раствора бромида добавляют 2-3 капли 2 н. H_2SO_4 и по каплям хлорную воду до появления желтой окраски. Затем приливают 8-10 капель бензола, встряхивают, бензольное кольцо окрашивается в характерный желто-бурый цвет. Не следует приливать избытка хлорной воды, так как хлор переводит Br в BrCl - слабо-желтого цвета.

3. Реакции йодид-иона I^-

1. Действие AgNO_3 в HNO_3 среде (см. действие групповых реактивов).

2. Действие окислителей (хлора и др.)



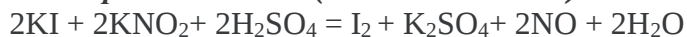
Окислители окисляют йодид-ион до свободного йода темно-бурого цвета. За протеканием реакции можно наблюдать по появлению бурой окраски раствора, но лучше добавить раствор крахмала. В присутствии I_2 крахмал посинеет.

Йод хорошо извлекается органическими растворителями (бензол, хлороформ и др.), окрашивая их в фиолетово-розовый цвет.

Выполнение реакции:

Внесите в пробирку 2-3 капли раствора KI , 2 капли 1 М H_2SO_4 , 1-2 капли хлорной воды (насыщенный водный раствор Cl_2) и 1 каплю раствора крахмала. Появится синяя окраска.

3. Действие нитрита натрия или калия (NaNO_2 или KNO_2):



KNO_2 в присутствии кислоты окисляет ионы I^- до свободного йода, окрашивая раствор в бурый цвет (в отличие от Br^-). Йод обнаруживают раствором крахмала. Раствор окрашивается в синий цвет. Образуется адсорбционное соединение йода с крахмалом.

Выделяющийся I_2 можно проэкстрагировать бензолом C_6H_6 , слой которого окрасится в фиолетово-красный цвет.

Выполнение реакции:

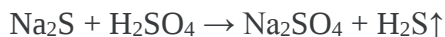
а) в пробирку внесите 2-3 капли раствора KI , 1-2 капли 2 М H_2SO_4 , 2-3 капли раствора KNO_2 и 3-5 капель бензола. Осторожно встряхните. В бензольном слое появится фиолетово-красная окраска.

б) на кусочек фильтровальной бумаги нанесите последовательно 1 каплю раствора крахмала, 1 каплю 2 н. H_2SO_4 , 1 каплю раствора KI и 1 каплю раствора KNO_2 . Появится синее пятно.

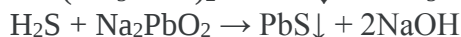
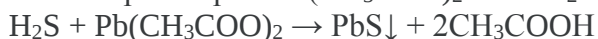
4. Реакции сульфид-иона S^{2-}

1. Нитрат серебра AgNO_3 дает с S^{2-} черный осадок Ag_2S . Осадок нерастворим в NH_4OH , но растворяется при нагревании в разбавленной HNO_3 .

2. Кислоты, например разбавленные H_2SO_4 и HCl , разлагают многие сульфиды с образованием газообразного H_2S :



Выделение сероводорода можно обнаружить по запаху тухлых яиц, а также по почернению бумаги, смоченной раствором $\text{Pb}(\text{CH}_3\text{COO})_2$ или Na_2PbO_2 :

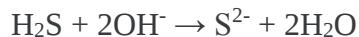


Реакцию удобнее всего проводить в газовой камере, поместив на нижнее ее стекло исследуемый сульфид и несколько капель 2 н. раствора H_2SO_4 или HCl , а к верхнему стеклу прикрепив бумагу, смоченную раствором соли свинца.

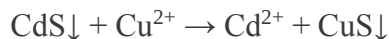
Не разлагаемые кислотами сульфиды можно разложить, смешав их с цинковой пылью и действуя HCl . При этом вместе с водородом выделяется сероводород, который может быть обнаружен, как указано выше.

3. Нитропруссид натрия $\text{Na}_2[\text{Fe}(\text{CN})_5\text{NO}]$ дает с S^{2-} (но не с HS^-) характерную красно-фиолетовую окраску, вследствие образования комплексного соединения $\text{Na}_4[\text{Fe}(\text{CN})_5\text{NOS}]$. Сероводородная кислота, образующая почти исключительно ионы HS^-

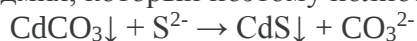
не дает окраски. Наоборот, при добавлении щелочи окраска появляется, так как образуется достаточно ионов S^{2-} :



4. Соли кадмия (Cd^{2+}) дают с S^{2-} характерный ярко-желтый осадок CdS . Если его (после отделения от раствора) обработать 1-2 каплями раствора $CuSO_4$, то осадок почернеет вследствие образования CuS :



Образование CdS используется для отделения S^{2-} от других анионов, содержащих серу. Но так как в случае применения растворимых солей кадмия в осадок вместе с CdS выпал бы и $CdSO_3$, в качестве реактива следует применять твердый карбонат кадмия $CdCO_3$. Карбонат кадмия - малорастворимая в воде соль, и поэтому создает в растворе очень малую, концентрацию Cd^{2+} -ионов. Однако эта концентрация оказывается вполне достаточной для превышения произведения растворимости менее растворимого, чем карбонат кадмия, сульфида кадмия, который поэтому полностью осаждается:



Наоборот, произведение растворимости $CdSO_3$ оказывается недостижимым, и SO_3^{2-} остается в растворе.

5. Реакции нитрат-иона NO_3^-

Нитрат-ион является анионом азотной кислоты HNO_3 , принадлежащей к числу самых сильных минеральных кислот. В то же время азотная кислота - довольно сильный окислитель, способный окислять большое число различных восстановителей. Вследствие этого HNO_3 применяется в анализе для растворения многих металлов и сплавов, нерастворимых в HCl и H_2SO_4 , для растворения некоторых сульфидов и т. д. Продуктами восстановления ее чаще всего являются двуокись азота NO_2 или окись азота NO . Первая образуется при окислении различных веществ концентрированной HNO_3 , вторая - разбавленной. В отдельных случаях восстановление азотной кислоты может протекать дальше, причем образуется либо азот N_2 , либо даже аммиак NH_3 .

Все нитраты, за исключением основных солей висмута и ртути, а также солей некоторых органических оснований, растворимы в воде. Растворы нитратов, образованных сильными основаниями, имеют нейтральную реакцию, растворы нитратов, образованных слабыми основаниями, - кислую реакцию. Вследствие растворимости нитратов для обнаружения NO_3^- применяются почти исключительно вызываемые им реакции окисления.

1. Реакция с дифениламином.

Дифениламин $(C_6H_5)_2NH$ окисляется ионом NO_3^- с образованием продукта окисления интенсивно-фиолетового цвета.

Выполнение реакции:

На тщательно вымытое и досуха вытертое часовое стекло помещают 4-5 капель раствора дифениламина в концентрированной H_2SO_4 . Вносят туда же на кончике чистой стеклянной палочки очень немного испытуемого раствора нитрата и перемешивают. В присутствии NO_3^- появляется интенсивно синяя, окраска вследствие окисления дифениламина образующейся азотной кислотой.

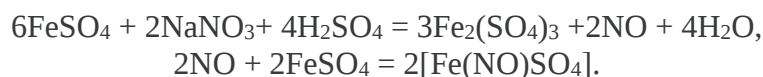
Эту же реакцию дают NO_2^- , CrO_4^{2-} , MnO_4^- , Fe^{3+} , $[Fe(CN)_6]^{3-}$ и другие окислители, имеющие достаточно высокий стандартный потенциал.

Если присутствуют I^- -ионы, серная кислота окисляет их до I_2 , а это иногда может маскировать окраску, вызываемую NO_3^- .

2. Действие $FeSO_4$ и H_2SO_4 .

Выполнение реакции:

На предметное или часовое стекло помещают каплю исследуемого раствора, вносят маленький кристаллик $FeSO_4$ и прибавляют каплю концентрированной H_2SO_4 . В присутствии иона NO_3^- вокруг кристалла проявляется бурое кольцо, вследствие образования комплексного соединения $[Fe(NO)SO_4]$ по уравнению:



Иодиды и бромиды мешают реакции, так как в их присутствии выделяются I_2 и Br_2 , дающие сходные по окраске кольца. Ионы CrO_4^{2-} , MnO_4^- , $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{3-}$, $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{4-}$, SCN^- , $\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$ и SO_3^{2-} должны отсутствовать.

Ион NO_2^- также дает эту реакцию, причем она идет с разбавленной H_2SO_4 и даже с CH_3COOH .

3. Восстановление до аммиака.

Выполнение реакции:

В пробирку к 3-4 каплям исследуемого раствора нитрата прибавляют несколько капель 2 н. раствора NaOH и вносят 1-2 кусочка металлического алюминия (алюминий можно заменить цинком, но тогда реакция идет медленнее). Пробирку закрывают (не слишком плотно) ватным тампоном толщиной около 1 см для задержания брызг щелочи, уносимых выделяющимися газами. Поверх тампона помещают кусочек влажной лакмусовой или фенолфталеиновой бумаги и оставляют на несколько минут. Для ускорения реакции содержимое пробирки нужно слегка нагреть, но как только начнется бурное выделение водорода, нагревание следует немедленно прекратить.

В данных условиях NO_3^- восстанавливается до NH_3 , который вызывает посинение лакмусовой или покраснение фенолфталеинового бумаги:



Обнаружению NO_3^- этой реакцией мешает NH_4^+ , который должен быть предварительно удален из раствора кипячением со щелочью. Мешают реакции и все другие анионы, содержащие азот, т.е. NO_2^- , SCN^- , $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{4-}$ и $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{3-}$, также восстанавливающиеся алюминием до NH_3 .

4. Восстановление до NO_2^- .

При действии цинка в присутствии CH_3COOH нитраты восстанавливаются до нитритов:



Образование NO_2^- может быть обнаружено его характерными реакциями.

Если наблюдается посинение раствора, стекло было недостаточно чистым.

6. Реакции нитрит-иона NO_2^-

Нитрит-ион NO_2^- является анионом азотистой кислоты HNO_2 , которая существует лишь в холодных разбавленных водных растворах: она очень легко разлагается на ангидрид и воду:



Азотистый ангидрид устойчив только при низких температурах.

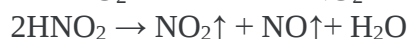
При комнатной температуре он сразу же разлагается:



Нитриты значительно устойчивее HNO_2 . Все они хорошо растворимы в воде. Менее других растворим нитрит серебра AgNO_2 , однако он легко растворяется при нагревании. Малорастворимы некоторые комплексные соли, содержащие NO_2^- , например $\text{K}_3[\text{Co}(\text{NO}_2)_6]$, $(\text{NH}_4)_3[\text{Co}(\text{NO}_2)_6]$ и др.

Азотистая кислота в отличие от азотной является сравнительно слабой кислотой ($K = 5,1 \cdot 10^{-4}$).

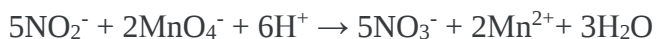
1. Кислоты разлагают все нитриты с образованием бурого газа NO_2 :



2. Иодид калия KI в присутствии разбавленной минеральной кислоты или CH_3COOH окисляется нитритами до I_2 . Напомним, что в присутствии минеральных кислот так же действуют на I^- и другие окислители с достаточно высоким стандартным потенциалом, например MnO_4^- , CrO_4^{2-} , $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{3-}$, AsO_4^{3-} (в сильноокислой среде) и некоторые другие.

3. Перманганат калия KMnO_4 .

Поскольку в HNO_2 степень окисления азота (3+) имеет промежуточное значение, она может не только понижаться, но и повышаться. Другими словами, NO_2 может не только окислять (как в рассмотренной выше реакции), но и окисляться. Это наблюдается при действии на нагретый раствор нитрита, подкисленный серной кислотой, раствором перманганата калия:



Реакция сопровождается обесцвечиванием раствора KMnO_4 . Напомним, что KMnO_4 обесцвечивается и многими другими восстановителями, имеющими достаточно низкий стандартный потенциал (например, S^{2-} , SO_3^{2-} , $\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$, $\text{C}_2\text{O}_4^{2-}$, SCN^- , AsO_3^{3-} , $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{4-}$, I^- , Br^-). Перманганат в щелочной среде NO_2^- -ионами не восстанавливается.

4. Сульфаниловая кислота и α -нафтиламин.

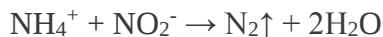
Эта очень чувствительная реакция на NO_2^- основана на образовании ярко окрашенного азокрасителя.

Выполнение реакции:

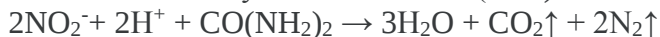
К капле нейтрального или уксуснокислого раствора на капельной пластинке (или на часовом стекле) прибавляют по одной капле раствора сульфаниловой кислоты и α -нафтиламина. В присутствии NO_2^- появляется тотчас или спустя некоторое время (в зависимости от количества NO_2^-) характерная красная окраска.

В отсутствие NO_2^- эта реакция может быть с успехом применена для обнаружения NO_3^- после восстановления его цинковой пылью в присутствии CH_3COOH .

5. Удаление NO_2^- достигается осторожным нагреванием раствора с твердыми NH_4Cl или $(\text{NH}_4)_2\text{S}_2\text{O}_4$:



Подобно солям аммония действует мочевины $\text{CO}(\text{NH}_2)_2$ в кислой среде:



Выполнение реакции:

В 4 каплях раствора нитрита растворяют около 0,1 г мочевины: полученный раствор по каплям прибавляют к 2-4 каплям 2 н. раствора H_2SO_4 . Каждую следующую каплю прибавляют только после того, как закончится бурная реакция с предыдущей каплей. Когда весь раствор будет прибавлен, жидкости дают некоторое время постоять, после чего отдельную порцию ее испытывают на NO_2^- реакцией с KI в присутствии крахмала. Следует заметить, что при отделении NO_2^- , особенно действием солей аммония, небольшое количество его обычно успевает окислиться до NO_3^- .

Обнаружить NO_3^- в присутствии NO_2^- можно только после удаления NO_2^- из раствора описанными выше методами.

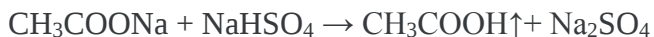
Следует, однако, иметь в виду, что нитриты легко окисляются, и если в растворе присутствуют значительные количества их, то почти всегда будут присутствовать и ионы NO_3^- . Поэтому специфичная реакция на NO_3^- едва ли существует.

С достаточной достоверностью можно обнаруживать только *большие* количества NO_3^- в присутствии малых количеств NO_2^- . Это обнаружение проводится сравнительно мало чувствительной реакцией на NO_3^- , после предварительного удаления NO_2^- действием $\text{CO}(\text{NH}_2)_2$ или соли аммония. Но с достаточной уверенностью судить о наличии NO_3^- в исследуемом растворе можно, только если реакция удастся очень отчетливо.

7. Реакции ацетат-иона CH_3COO^-

Ацетат-ион CH_3COO^- является анионом уксусной кислоты CH_3COOH , сравнительно слабой и одноосновной ($K = 1,74 \cdot 10^{-5}$). Соли ее - ацетаты - почти все хорошо растворимы в воде. Менее других растворим ацетат серебра, малорастворимы некоторые основные соли, например $[\text{Fe}_3(\text{CH}_3\text{COO})_6\text{O}]\text{OH}$.

1. Гидросульфат калия (натрия), KHSO_4 , реагирует с твердым CH_3COONa при растирании



с образованием более слабой, чем H_2SO_4 , и летучей CH_3COOH , чей знакомый запах уловить очень легко.

Выполнение реакции:

В маленькую ступочку внесите шпателем немного твердого CH_3COONa и другим шпателем немного твердого NaHSO_4 . Осторожно разотрите смесь пестиком. Появится запах “уксуса”.

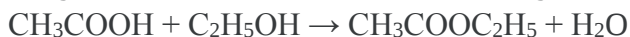
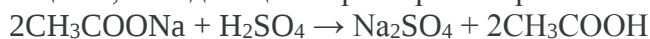
2. Серная кислота H_2SO_4 при действии на ацетаты вытесняет из них свободную CH_3COOH , которая, улетучиваясь при нагревании, может быть обнаружена по характерному запаху.

3. Образование этилацетата и амилацетата.

Выполнение реакции:

К нескольким каплям раствора ацетата, а лучше - к нескольким кристалликам соли прибавляют по 3-4 капли концентрированной H_2SO_4 и этилового спирта; смесь нагревают 1-2 мин на водяной бане, после чего выливают содержимое пробирки в стакан с холодной водой.

Образуется этилацетат, обладающий характерным приятным запахом:



этилацетат

При замене этилового спирта амиловым спиртом $\text{C}_5\text{H}_{11}\text{OH}$ образуется амилацетат $\text{CH}_3\text{COOC}_5\text{H}_{11}$, называемый грушевой эссенцией; он также имеет приятный запах.

4. Хлорид железа FeCl_3 .

К раствору CH_3COONa прибавляют немного FeCl_3 , появляется красно-бурая окраска вследствие образования комплекса. При разбавлении раствора водой и нагревании выпадает осадок основной соли $[\text{Fe}_3(\text{CH}_3\text{COO})_6\text{O}]\text{OH}$.

Раствор должен быть нейтральным и не должен содержать анионов, осаждающих железо(III): CO_3^{2-} , SO_3^{2-} , PO_4^{3-} , $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{4-}$ и т. д. Должны также отсутствовать ионы SCN^- и I^- ; иодид -ион, окисляясь Fe^{3+} до I_2 , придает раствору красно-бурю окраску. Все указанные ионы можно удалить, прибавляя к нейтральному раствору AgNO_3 или Ag_2SO_4 . Однако это связано со значительным расходом солей серебра, и без особой необходимости рассматриваемой реакцией пользоваться не следует.

Тема 7. Гравиметрический анализ

Собеседование

1. Назвать наиболее пригодную форму осаждения при определении:
а) кальция; б) бария; в) свинца. Какое соединение наиболее пригодно в качестве формы осаждения: а) оксихинолят алюминия или $\text{Al}(\text{OH})_3$; б) диметилглиоксимат никеля или $\text{Ni}(\text{OH})_2$; в) оксихинолят магния или MgNH_4PO_4 ? Объяснить выбор.
2. Что такое весовая форма и какие требования к ней предъявляются?
3. Что такое относительное пересыщение? Как оно связано с числом центров кристаллизации, скоростью кристаллизации, размером кристаллов.
4. Почему разбавление сульфата бария производится: а) из разбавленных растворов; б) в кислой среде; в) при нагревании растворов; г) в присутствии солей аммония?
5. Что такое соосаждение? Какие физико-химические процессы в растворе приводят к соосаждению?
6. Какие ионы будут адсорбироваться на поверхности осадка в начале осаждения:
а) BaCl_2 раствором Na_2SO_4 ; б) CaCl_2 раствором $(\text{NH}_4)_2\text{C}_2\text{O}_4$; в) Na_2SO_4 раствором BaCl_2 ?
7. Что такое адсорбция? Указать факты, влияющие на адсорбцию ионным кристаллом. Что такое обменная адсорбция?

8. Какую соль бария – $\text{Ba}(\text{NO}_3)_2$, BaBr_2 или BaCl_2 – целесообразно использовать в качестве осадителя для получения наиболее чистого осадка BaSO_4 ? Объясните почему?
9. Что такое окклюзия? Привести примеры.
10. Какие аналитические приемы применяются для уменьшения адсорбции и какие – для уменьшения окклюзии?
11. Как влияют количество промывной жидкости и кратность промывания на эффективность промывания?
12. Какие растворы используют в качестве промывной жидкости при весовых определениях?
13. В каком случае потери при промывании осадка CaC_2O_4 будут наибольшими, а в каком – наименьшими: а) 100 мл воды; б) 100 мл 0,1М $(\text{NH}_4)_2\text{C}_2\text{O}_4$; в) 500 мл воды.
14. Вычислить pH раствора необходимый для количественного разделения: а) Fe^{3+} и Mg^{2+} ; б) Al^{3+} и Mg^{2+} .
15. С какой целью используют переосаждение?
16. Как влияют на чистоту осадка: а) присутствие в растворе солей аммония; б) температура раствора; в) скорость осаждения?
17. В чем сущность осаждения с коллектором? Приведите примеры.
18. Составить расчетную формулу для определения процентного содержания по следующим данным: **a** – навеска образца, **g** – масса полученного осадка, **F** – фактор пересчета.

Лабораторная работа 7

«Определение кристаллизационной воды в кристаллогидрате хлорида бария»

В зависимости от термодинамических условий одна и та же соль может кристаллизоваться с различным числом молекул воды. Так, например, тетраборат натрия ниже 60°C образует кристаллы состава $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$, а выше 60°C – $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$.

При нагревании кристаллогидратов исваряется кристаллизационная вода. При этом температура высушивания для различных кристаллогидратов может быть различной и зависит от прочности связи, координации и положения молекул воды в кристаллической решетке. Содержание кристаллизационной воды должно соответствовать приписываемой ему формуле. Поэтому для определения следует брать перекристаллизованную химически чистую соль.

Взятие навески.

Бюкс, в котором будет проводиться взвешивание, нужно тщательно вымыть, высушить в сушильном шкафу и поместить в эксикстор на 20 минут. При высушивании бюкс с солью должен быть открыт, а при взвешивании закрыт крышкой.

Взвесьте бюкс с крышкой на аналитических весах (крышка на ребро). Возьмите на аналитических весах навеску кристаллогидрата хлорида бария $\text{BaCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ массой около 1,5 г.

Высушивание.

Перевернув крышку бюкса на ребро, поместите его на полку сушильного шкафа на 2 часа при температуре $120\text{--}125^\circ\text{C}$. По истечении времени поместите бюкс с закрытой крышкой в эксикатор на 20 минут. Повторите эксперимент еще 2 раза, цифровые данные запишите в лабораторный журнал.

Вычисление содержания кристаллизационной воды (в процентах).

Например, получены следующие цифровые данные:

Масса бюкса с солью – 13,9602 г

Масса пустого бюкса – 12,4234 г

Масса навески соли – 1,5368 г

Масса бюкса с солью после высушиваний:

1). 13,7352 г 2). 13,7341 г 3). 13,7340 г.

Количество кристаллизационной воды в навеске:

$13,9602 \text{ г} - 13,7340 \text{ г} = 0,2262 \text{ г}$.

В 1,5368 г $\text{BaCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ содержится 0,2262 г H_2O

В 100 г $\text{BaCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ содержится X г H_2O

$X = 0,2262 \cdot 100 / 1,5268 = 14,72 \text{ г}$, или 14,72%.

Проверка точности проведенного анализа.

Найденную величину кристаллизационной воды сравните с теоретически вычисленным значением содержания ее в кристаллогидрате $\text{BaCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$. Исходя из постоянных величин молекулярных масс, составим следующую пропорцию:

В 244,3 г ($\text{BaCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$) содержится 36,03 г (H_2O)

В 100 г ($\text{BaCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$) содержится X г (H_2O).

$X = 36,03 \cdot 100 / 244,3 = 14,75 \text{ г}$, или 14,75%.

Абсолютная ошибка анализа составляет: $14,72 - 14,75 = -0,03 \%$.

Относительная ошибка анализа составляет: $(-0,03) \cdot 100 / 14,75 = -0,20(96)$.

Правильно проведенным анализ считается, когда эта разница не превышает $\pm 0,05 \%$.

Лабораторная работа 8

«Определение содержания бария в кристаллогидрате хлорида бария»

Определение бария гравиметрическим методом основано на осаждении бария в виде сульфата, прокаливании осадка до постоянной массы, взвешивании его и расчете содержания бария. BaSO_4 – труднорастворимое соединение ($\text{ПР} = 1.1 \cdot 10^{-10}$). Весовая форма соответствует осаждаемой. В качестве осадителя используют 2 н. раствор H_2SO_4 .

Ход работы

- 1) Объем исходного раствора соли бария разбавляют до 70-80 мл дистиллированной водой и нагревают до $80-90^\circ\text{C}$.
- 2) Заранее рассчитанный объем серной кислоты (осадителя) помещают в стакан, разбавляют до 70-80 мл и нагревают до $80-90^\circ\text{C}$.
- 3) Осаждение бария. Осадитель добавляют из бюретки по каплям к раствору соли бария при постоянном перемешивании, дают постоять, пока раствор над осадком не станет прозрачным, проверяют на полноту осаждения и оставляют до формирования кристаллического осадка на несколько часов.
- 4) Фильтрование осадка. Устанавливают кольцо на штатив, помещают в него воронку (скошенный конец воронки должен касаться стакана). Складывают бумажный фильтр, помещают в воронку. Смачивают фильтр водой таким образом, чтобы между стеклом и бумагой не осталось пузырьков воздуха. Осторожно сливают через воронку отстоявшуюся жидкость над осадком (обязательно по стеклянной палочке во избежание расплескивания жидкости). Фильтр нельзя заполнять до краев! Убирая стакан, ведут носиком вверх по палочке. Палочку после декантации оставляют в стакане!
- 5) Промывание осадка. Во избежание потерь, а также для удаления примесей в качестве промывной жидкости используют разбавленный раствор осадителя (5 см³ серной кислоты на 100 см³ воды). Осадок промывают декантацией: 15-20 см³ промывной жидкости вносят в стакан, перемешивают, дают осадку осесть и опять сливают жидкость по палочке на фильтр. Повторяют операцию 3-4 раза.
- 6) Осадок количественно переносят на фильтр (для этого наливают в стакан небольшое количество промывной жидкости, взмучивают осадок и переносят суспензию по палочке на фильтр). Следы осадка снимают со стакана и палочки кусочком фильтровальной бумаги, кладут его в воронку.
- 7) Промывание осадка на фильтре. Осадок промывают большим количеством

маленьких порций жидкости, которой всякий раз дают полностью стекать (промывная жидкость – дистиллированная вода). Повторив операцию 4-5 раз, делают пробу на полноту удаления примесей (пробу объемом 1-2 см³ подкисляют азотной кислотой, добавляют нитрат серебра. Если муть AgCl не появляется, промывание прекращают).

8) Высушивание осадка. Воронку с осадком накрывают листом влажной фильтровальной бумаги, прижимают края к наружной поверхности воронки. После этого воронку помещают в сушильный шкаф (не более чем на 20 мин)

9) Взвешивают чистый прокаленный тигель. Извлекают фильтр с осадком из воронки, и, держа над тиглем, аккуратно сворачивают и укладывают в тигель. Фильтр озоляют и прокаливают в муфельной печи при 600-800⁰С до постоянной массы (последний результат взвешивания не должен отличаться от предыдущего более чем на 0,0002 г).

Данные **всех** взвешиваний записывают в таблицу

№ тигля	Масса тигля, г	Масса тигля с осадком после высушивания, г	Масса осадка, г

По полученному результату рассчитывают массу бария в исходном растворе и сообщают результат преподавателю. Рассчитывают относительную погрешность определения массы бария на основании истинного значения, сообщаемого преподавателем.

Рейтинговая контрольная работа 5.

Вариант 1

1. Почему осаждение BaSO₄ производится: из разбавленных растворов; в кислой среде; при нагревании растворов; в присутствии солей аммония?
2. Рассчитать % алюминия в сплаве, если масса навески сплава составляет 0,8519 г. В ходе анализа получено 0,1426 г окиси алюминия.
3. Из навески смеси х.ч. NaCl и KCl общей массой 0,1225 г получили осадок AgCl массой 0,2850 г. Вычислить % содержание NaCl и KCl в смеси.
4. Для анализа взято 0,4927 г неизвестного кристаллогидрата хромата натрия. В ходе анализа получено 0,1095 г окиси хрома. Определить число молекул воды в кристаллогидрате.
5. В каком случае осадок будет лучше промыт, если его промывать 2 раза порциями по 50 мл промывной жидкости или 10 раз по 10 мл этой жидкости?
6. Сколько мл 5% раствора серной кислоты нужно взять для осаждения железа из навески 0,6235 г сплава, содержащего около 40% железа, для растворения в нем железа в виде Fe₂O₃?

Вариант 2

1. Как влияют температура и природа растворителя на растворимость осадка?
2. Сколько мл 0,1 М раствора BaCl₂ потребуется для осаждения серы в виде BaSO₄ из навески каменного угля массой 2 г, содержащего около 2% серы, если осадитель добавлен в стехиометрическом соотношении?
3. Сколько мл 1 М серной кислоты надо взять согласно уравнению реакции для осаждения свинца из раствора, содержащего 0,5 г Pb(NO₃)₂?
4. Из 25 мл раствора сульфата магния получили осадок BaSO₄ массой 0,3247 г. Сколько грамм Mg₂P₂O₇ получится из 10 мл этого же раствора MgSO₄?
5. Осадок BaSO₄ массой 0,1 г промыт 250 мл дистиллированной воды. Сколько осадка при этом перейдет в раствор в %?
6. Рассчитайте % содержание MgO в исследуемом образце после прокаливания, если до прокаливания навеска состояла из 36% MgCO₃; 51% Mg(OH)₂; 16% H₂O; 3% SiO₂.

Тема 8. Метод кислотно-основного титрования

Собеседование

1. Определить молярную массу эквивалента $\text{H}_4\text{P}_2\text{O}_7$ при взаимодействии кислоты с одним, двумя и тремя молями NaOH соответственно.
2. Как выражают концентрацию растворов титриметрическом анализе? Дать определение понятиям молярной концентрации эквивалента, молярной концентрации с поправочным коэффициентом, титра, титра по определяемому веществу.
3. Написать выражение для титра раствора NaOH по H_3PO_4 при титровании фосфорной кислоты: а) с метиловым оранжевым; б) с фенолфталеином, если известен $T(\text{NaOH})$.
4. Что называется кривой титрования? Для какой цели строят кривые титрования?
5. Что такое точка эквивалентности? В какой области pH (кислой, нейтральной, щелочной) лежит точка эквивалентности при титровании: а) сильной кислоты сильным основанием; б) слабой кислоты сильным основанием; в) слабого основания сильной кислоты?
6. Почему при кислотно-основном титровании pH в точке эквивалентности не всегда равен 7?
7. В каком случае из двух сравниваемых величин скачок титрования будет больше:
 - а) $0,1\text{M NH}_3 + 0,1\text{M HCl}$ и $0,1\text{M KOH} + 0,1\text{M HCl}$
 - б) $0,1\text{M } + 0,1\text{M NaOH}$ и $0,1\text{M HCl} + 0,1\text{M NaOH}$
 - в) $0,1\text{M HF} + 0,1\text{M NaOH}$ и $0,1\text{M HIO}_3 + 0,1\text{M NaOH}$
8. Какой из индикаторов (метиловый оранжевый, фенолфталеин, лакмус) пригоден для титрования:

а) $\text{C}_6\text{H}_5\text{COOH} + \text{NaOH}$	ж) $\text{Na}_2\text{CO}_3 + \text{HCl}$
б) $\text{HCOOH} + \text{NaOH}$	з) $\text{Na}_2\text{CO}_3 + 2\text{HCl}$
в) $\text{HNO}_3 + \text{NaOH}$	и) $\text{KCN} + \text{HCl}$
г) $\text{HN}_3 + \text{HCl}$	к) $\text{Na}_3\text{PO}_4 + \text{HCl}$
д) $\text{CH}_3\text{NH}_2 + \text{HCl}$	л) $\text{Na}_3\text{PO}_4 + 2\text{HCl}$
е) $\text{C}_6\text{H}_5\text{NH}_2 + \text{HCl}$	
- Какой индикатор пригоден для титрования:
 - а) $0,1\text{M K}_2\text{HPO}_4 + 0,1\text{M HCl}$
 - б) $0,1\text{M KH}_2\text{PO}_4 + 0,1\text{M KOH}$
9. Какой вид имеет кривая титрования: а) $0,1\text{M NaOH}$ раствором $0,1\text{M HCl}$; б) $0,1\text{M NH}_3$ раствором $0,1\text{M HCl}$; в) $0,1\text{M HCl}$ раствором $0,1\text{M NaOH}$; г) $0,1\text{M CH}_3\text{COOH}$ раствором $0,1\text{M NaOH}$?
10. Соотношение каких частиц определяет pH при титровании H_3PO_4 раствором NaOH : а) с метилом оранжевым; б) с фенолфталеином?
11. Вывести формулы для расчета индикаторных ошибок: а) водородной; б) гидроксидной; в) кислотной; г) щелочной.
12. Какие индикаторные ошибки следует учитывать при титровании с метиловым оранжевым и какие – с фенолфталеином:

а) $\text{HNO}_3 + \text{NaOH}$	в) $\text{NH}_3 + \text{HCl}$
б) $\text{CH}_3\text{COOH} + \text{NaOH}$	г) $\text{Na}_2\text{CO}_3 + \text{HCl}$
13. Вычислить эквивалент H_3PO_4 в методах, основанных на: а) осаждении молибдофосфата аммония, последующем его растворении и титровании; б) титровании H_3PO_4 в присутствии CaCl_2
14. Как приготовить рабочие растворы: а) $0,1\text{M HCl}$; б) $0,1\text{M NaOH}$; в) $0,1\text{M Na}_2\text{CO}_3$ ($f_{\text{экв}}=1/2$); г) $0,1\text{M H}_2\text{SO}_4$ ($f_{\text{экв}}=1/2$) и установить их точную концентрацию?

15. Почему раствор гидроксида натрия для кислотно-основного титрования не должен содержать примесей карбоната? Как готовится бескарбонатный раствор щелочи
16. Назвать способы установления точной концентрации рабочих растворов (титрантов) и привести примеры.
17. Что такое установочные вещества и какие требования к ним предъявляются?
18. Как определить содержание: а) K_2CO_3 и $KHCO_3$; б) $NaOH$ и Na_2CO_3 ; в) H_3PO_4 и $Ca(H_2PO_4)_2$; г) H_3PO_4 и HCl ; д) H_2SO_4 при совместном присутствии? Привести расчетные формулы.
19. Какими способами определяется содержание: а) аммиака в солях аммония; б) карбонатов в щелочи; в) углекислого газа в воде; г) азота в органических соединениях; д) P_2O_5 в удобрениях; е) азота в удобрениях; ж) H_2SO_4 , $Ca(H_2PO_4)_2$ в экстракционной фосфорной кислоте; з) H_3PO_4 и $Ca(H_2PO_4)_2$ в суперфосфатной пульпе; и) сульфата аммония в удобрениях к) H_2SO_4 в суперфосфатной пульпе; л) фтора в удобрениях?
20. Что такое жесткость воды? Как определяется временная и постоянная жесткость воды методами кислотно – основного титрования?

Лабораторная работа 9

«Определение содержания кислот методом кислотно-основного титрования»

К методу кислотно-основного титрования относят титриметрические определения, в основе которых лежит реакция: $H^+ + OH^- = H_2O$.

По этому методу возможно определение различных кислот, оснований, некоторых солей, определение жесткости воды, азота в органических соединениях и т.д. В качестве титрантов обычно используют растворы хлороводородной и серной кислот, растворы щелочей.

Задача 1. Стандартизация раствора хлороводородной кислоты

Ход работы

- 1) В три колбы для титрования вносят пипеткой 10 мл 0,1н. раствора Na_2CO_3 . В каждую из колб прибавляют по 1-2 капли индикатора метилового оранжевого.
- 2) Чисто вымытую бюретку ополаскивают 2 раза небольшим количеством приготовленного раствора HCl , чтобы удалить из нее остатки воды, после чего заполняют бюретку раствором HCl . Устанавливают уровень раствора HCl в бюретке на ноль и приступают к титрованию.
- 3) Конечной точкой титрования считают момент перехода окраски анализируемого раствора из желтой в красно-оранжевую.
- 4) Титрование проводят 3 раза. За результат измерения принимают среднее арифметическое 3 измерений.
- 5) Искомую концентрацию кислоты рассчитывают по формуле:

$$N_{HCl} = N_{Na_2CO_3} \cdot V_{Na_2CO_3} / V_{HCl}$$

Задача 2. Определение гидроксида натрия

У лаборанта получают задачу – неизвестный объем раствора щелочи с неизвестной концентрацией. Задача состоит в определении массы щелочи, содержащейся в выданной пробе.

Ход работы

- 1) В колбы с неизвестным количеством щелочи добавляют по 1-2 капли индикатора (фенолфталеина или метилового оранжевого).
- 2) Чисто вымытую бюретку ополаскивают 2 раза небольшим количеством 0,1н. раствора HCl, чтобы удалить из нее остатки воды, после чего заполняют бюретку 0,1н. раствором HCl. Устанавливают уровень раствора HCl в бюретке на ноль и приступают к титрованию.
- 3) Конечной точкой титрования считают момент перехода окраски анализируемого раствора: при использовании метилового оранжевого – из желтой в красно-оранжевую, при использовании фенолфталеина – из малиновой в бесцветную.
- 4) Титрование проводят 3 раза. За результат измерения принимают среднее арифметическое 3 измерений. Рассчитывают массу щелочи по формуле (5) и относительную погрешность определения.

Рейтинговая контрольная работа 6.

Вариант 1

1. К 25 мл 0,1 М раствора карбоната натрия добавлено 14,71 мл соляной кислоты ($pH=7$). Вычислить концентрацию соляной кислоты.
2. К 15,05 мл 0,1 М раствора фосфорной кислоты добавлено 45,15 мл 0,1 М раствора гидроксида натрия. Вычислить pH полученного раствора.
3. К смеси, состоящей только из Na_2HPO_4 и NaH_2PO_4 добавили 50 мл 0,1 Н раствора гидроксида натрия. Избыток щелочи оттитровали 20,5 мл 0,0905 Н раствором соляной кислоты по фенолфталеину. Вычислить % NaH_2PO_4 в смеси.
4. По данным титрования вычислить концентрацию исходных растворов, если к 20 мл 0,125 М раствора H_3PO_4 добавили 50 мл раствора гидроксида натрия ($pH=9,17$).
5. Сколько воды нужно добавить к 1800 мл раствора едкого натра с титром 0,01521 г/мл, чтобы 1 мл полученного раствора соответствовал 0,02 г хлорида аммония?
6. Какой из индикаторов, м.-о, ф-ф или лакмус, пригоден для титрования гидроксида натрия хлороводородной кислотой?
7. К 0,5000 г смеси, содержащей Na_2CO_3 и $NaHCO_3$, прибавили 25,00 мл соляной кислоты с титром 0,004000 г/мл. На титрование избытка кислоты израсходовали 15,00 мл раствора гидроксида натрия с титром 0,002000 г/мл. Вычислить % карбоната натрия в исходной смеси.

Вариант 2

1. Сколько % N_2O_5 содержит образец, если навеска его массой 5 г растворена в мерной колбе на 200 мл, на нейтрализацию 50 мл этого раствора затратили 15,5 мл 0,1915 Н раствора NaOH.
2. Вычислить % свободного SO_3 в олеуме, если на титрование 1,2 г олеума в присутствии индикатора м.-о. Израсходовали 49,28 мл 0,5202 Н раствора NaOH.
3. Какой объем 0,1012 Н раствора HCl прибавили к навеске 0,2 г Na_3PO_4 , если на титрование избытка кислоты с ф-ф затратили 25 мл раствора NaOH ($T_{NaOH}=0,034$ г/мл)?
4. Сколько грамм Na_2CO_3 содержится в растворе, если на нейтрализацию его до $NaHCO_3$ израсходовали 21,40 мл раствора HCl ($T_{HCl}=0,002789$ г/мл)?
5. Навеску 0,6 г $H_2C_2O_4 \cdot 10H_2O$ растворили в мерной колбе емкостью 100 мл. На титрование 20 мл полученного раствора израсходовали 18,34 мл NaOH. Определить нормальность раствора NaOH и его титр по щавелевой кислоте.
6. Можно ли оттитровать 0,01 Н раствор CH_3COOH 0,01 Н раствором NaOH с индикатором нейтральный красный ($pT=7$)?
7. Навеску щелочи массой 0,5341 г, содержащей 92% NaOH и 8% индифферентных примесей растворили в мерной колбе, вместимостью 100 мл. Определите молярную

концентрацию кислоты, T_{HCl} , $T_{\text{HCl/NaOH}}$, если на титрование 15 мл раствора щелочи израсходовали 19,5 мл соляной кислоты.

Тема 9. Окислительно-восстановительное титрование

Собеседование

1. Перечислить наиболее распространённые окислительно-восстановительные методы титриметрического анализа. Какие титранты (рабочие растворы) и индикаторы применяются в каждом из этих методов?
2. Написать формулы для расчёта окислительно – восстановительного потенциала E при титровании 0,1 М FeSO_4 0,1н. раствором: а) KMnO_4 ($f_{\text{экв.}}=1/5$); б) $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ ($f_{\text{экв.}}=1/6$), если определяемое вещество оттитровано на 99,9; 100,0; 100,1% при pH 1.
3. В каком случае скачок титрования будет наибольшим:
А) 0,1н. FeSO_4 титруется 0,1н. раствором KMnO_4 ($f_{\text{экв.}}=1/5$) (pH=0)
Б) 0,1н. FeSO_4 титруется 0,1н. раствором KMnO_4 ($f_{\text{экв.}}=1/5$) (pH=3)
В) 0,1н. FeSO_4 титруется 0,1н. раствором KMnO_4 ($f_{\text{экв.}}=1/5$) (pH=5)
4. Как изменится скачок титрования при перманганатометрическом определении ионов Fe^{2+} при введении в раствор фосфорной кислоты (как компонента «защитной смеси»): а) увеличится; б) уменьшится; в) не изменится?
5. Пояснить, почему реакция $2\text{Cu}^{2+} + 4\text{I}^- = 2\text{CuI}(\text{т}) + \text{I}_2$ идёт слева на право, а не наоборот, как это следует из значений стандартных окислительно-восстановительных потенциалов пар $\text{Cu}^{2+}/\text{Cu}^+$ и $\text{I}_2/2\text{I}^-$.
6. Назвать основные характеристики редокс-индикаторов, указать их практическое назначение.
7. Какой из индикаторов может быть использован в качестве необратимого редокс-индикатора при броматометрическом титровании железа (II): а) фенолфталеин; б) метиловый оранжевый; в) хинолиновый жёлтый?
8. С каким индикатором 0,1н. FeSO_4 титруется 0,1н. раствором $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ ($f_{\text{экв.}}=1/6$) (pH 0)? Выбор обосновать.
9. Можно ли использовать фенилатраниловую кислоту как индикатор при титровании 0,1н. HNO_2 ($f_{\text{экв.}}=1/2$) 0,1н. раствором KClO_3 ($f_{\text{экв.}}=1/6$) (pH 0)? Ответ обосновать.
10. Какая методика (прямое титрование, обратное титрование, титрование по замещению) используется для определения ментола перманганатометрическим методом:
 $\text{CH}_3\text{OH} + 6\text{MnO}_4^- + 8\text{OH}^- = \text{CO}_3^{2-} + 6\text{MnO}_4^{2-} + 6\text{H}_2\text{O}$
 $5\text{Fe}^{2+} + \text{MnO}_4^- + 8\text{H}^+ = 5\text{Fe}^{3+} + \text{Mn}^{2+} + 4\text{H}_2\text{O}$
11. Как приготовить рабочий раствор KMnO_4 и установить его молярную концентрацию эквивалента? Почему молярная концентрация эквивалента KMnO_4 может изменяться с течением времени?
12. Какие из перечисленных реактивов наиболее часто используется как установочные вещества при определении молярной концентрации эквивалента раствора KMnO_4 ; As_2O_3 ; KIO_3 ; $\text{Na}_2\text{C}_2\text{O}_4$; $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$; $\text{K}_4\text{Fe}(\text{CN})_6 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$; $\text{FeSO}_4 \cdot (\text{NH}_4)_2\text{SO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$?
13. Какие условия (температура, pH, скорость добавления титранта) необходимо соблюдать при титровании оксалата натрия раствором перманганата калия и почему?
14. Почему при титровании оксалата натрия или щавелевой кислоты перманганатом калия первые капли титранта обеспечиваются медленно?
15. Как перманганатометрически определяют содержание: а) железа в соли Мора; б) пероксида водорода; в) железа в рудах; г) нитритов; д) кальция в извести; е) MnO_2 в пиролюзите; ж) $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$; з) As_2O_3 в рудах; и) KClO_3 ; к) молибдена? Записать расчётные формулы для приведённых определений и указать факторы эквивалентности определяемых веществ.
16. Написать формулы для расчёта содержания Fe(II) и Fe(III) при их совместном присутствии, если определение проводилось методом хроматометрии.

Лабораторная работа 10
Окислительно-восстановительное титрование.
«Перманганатометрия. Бихроматометрия»

Окислительно-восстановительным титрованием называют группу титриметрических методов анализа, основанных на использовании окислительно-восстановительных реакций. К важнейшим методам окислительно-восстановительного титрования относят иодометрию, перманганатометрию, бихроматометрию, цериметрию и др.

Перманганатометрия

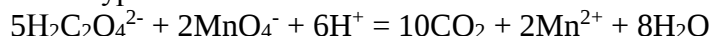
Перманганатометрическим титрованием называется титриметрический метод анализа, основанный на использовании в качестве титранта раствор KMnO_4 . Поскольку титрант имеет интенсивную окраску, перманганатометрическое титрование проводят без индикатора. Конечную точку титрования обнаруживают по появлению или исчезновению окраски KMnO_4 .

Перманганатометрическое титрование чаще всего проводят в кислой среде, реже – в нейтральной. Для создания кислой среды применяют серную кислоту, поскольку азотная кислота сама является сильным окислителем, а хлороводородная, напротив, может окисляться титрантом. В основе метода лежит следующее равновесие: $\text{MnO}_4^- + 5\text{e}^- + 8\text{H}^+ = \text{Mn}^{2+} + 4\text{H}_2\text{O}$; $E^0 = +1,51 \text{ В}$.

Задача 1. Стандартизация раствора перманганата калия

Исходным раствором для установления концентрации перманганата калия служит дигидрат щавелевой кислоты $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$.

Реакция протекает по уравнению:



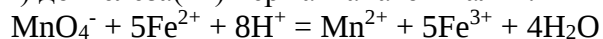
Ход работы

1. Рассчитывают массу кристаллогидрата щавелевой кислоты ($\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$), необходимую для приготовления 100 мл 0,1н. раствора.
2. Берут рассчитанную навеску щавелевой кислоты и переносят в мерную колбу на 1000 мл. Растворяют в небольшом количестве дистиллированной воды. Раствор тщательно перемешивают.
3. Готовят три конические термостойкие колбы для титрования. В каждую вносят по 15 мл раствора серной кислоты (2н.), нагревают до 80-90 °С, добавляют по 10 мл приготовленного раствора щавелевой кислоты. (Раствор щавелевой кислоты добавляют в колбу непосредственно перед титрованием, поскольку при повышенной температуре щавелевая кислота разрушается.) Раствор быстро оттитровывают раствором перманганата калия, при этом сначала прибавляют 1-2 капли титранта и ожидают, перемешивая, пока раствор обесцветится. Следующие порции титранта можно прибавлять быстрее. Конец титрования определяют по исчезающей розовой окраске раствора, появляющейся при добавлении избыточной капли титранта. Бюретку готовят к титрованию, как описано выше.
4. Титрование проводят 3 раза. За результат измерения принимают среднее арифметическое. Молярную концентрацию эквивалента перманганата калия рассчитывают по формуле:

$$N_{\text{KMnO}_4} = N_{\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4} \cdot V_{\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4} / V_{\text{KMnO}_4}$$

Задача 2. Определение железа в соли Мора

Определение железа в соли Мора $((\text{NH}_4)_2\text{Fe}(\text{SO}_4)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O})$ основано на окислении железа(II) до железа(III) перманганатом калия:

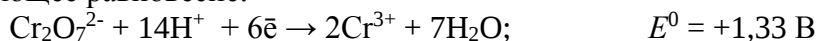


Ход работы

1. Бюретку к титрованию готовят, как описано выше, и заполняют ее 0,05н. раствором перманганата калия.
2. У лаборанта получают конические колбы с раствором соли Мора. В колбы с анализируемым раствором добавляют по 5 мл раствора H_2SO_4 (1:4) и по 5 капель H_3PO_4 (конц.), после чего приступают к титрованию. Конечной точкой титрования считают момент перехода окраски анализируемого раствора из бесцветной в розовую.
3. Титрование проводят 3 раза. За результат измерения принимают среднее арифметическое. По полученному усредненному значению объема раствора KMnO_4 рассчитывают содержание железа (в граммах) в выданной пробе. Рассчитывают относительную погрешность определения.

Бихроматометрия

Бихроматометрией называется титриметрический метод анализа, основанный на использовании в качестве титранта раствор $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$. В основе метода лежит следующее равновесие:



Для обнаружения конечной точки в бихроматометрическом титровании используют окислительно-восстановительные индикаторы.

Задача 1. Определение железа в соли Мора

Определение железа в соли Мора $((\text{NH}_4)_2\text{Fe}(\text{SO}_4)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O})$ основано на окислении железа(II) до железа(III) бихроматом калия: $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-} + 6\text{Fe}^{2+} + 14\text{H}^+ = 2\text{Cr}^{3+} + 6\text{Fe}^{3+} + 7\text{H}_2\text{O}$. В качестве индикатора используют дифениламин.

Ход работы

- 1) Бюретку к титрованию готовят, как описано выше, и заполняют ее 0,05н. раствором $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$.
- 2) У лаборанта получают конические колбы с раствором соли Мора. В колбы с анализируемым раствором добавляют по 5 мл раствора H_2SO_4 (1:4) и по 5 капель H_3PO_4 (конц.), 1-2 капли индикатора дифениламина, после чего приступают к титрованию растворов, содержащих неизвестное количество Fe^{2+} .
- 3) Конечной точкой титрования считают момент перехода окраски анализируемого раствора из зеленой в сине-фиолетовую.
- 4) Титрование проводят 3 раза. За результат измерения принимают среднее арифметическое. По полученному усредненному значению объема раствора $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ рассчитывают содержание железа (в граммах) в выданной пробе. Рассчитывают относительную погрешность определения.

Рейтинговая контрольная работа 7.

1. Как приготовить рабочий раствор KMnO_4 и установить его молярную концентрацию эквивалента? Почему молярная концентрация эквивалента KMnO_4 может измениться с течением времени?
2. Рассчитайте область скачка титрования, окислительно-восстановительный потенциал в точке эквивалентности и подберите индикатор для титрования 0,05 М FeSO_4 0,01 М раствором KClO_3 при $[\text{H}^+] = 0,1$ моль/л.
3. Какой объем 0,5000 Н KMnO_4 необходимо прибавить к 500 мл раствора с $T_{\text{KMnO}_4/\text{Fe}}=0,00280$, чтобы получить раствор с $T_{\text{KMnO}_4}=0,004250$?

4. Какую массу руды, содержащей 60% Fe_2O_3 , следует взять для анализа, чтобы после соответствующей обработки на титрование полученной соли железа (II) израсходовать 20,00 мл 0,100 Н раствора KMnO_4 ?
5. Установлено, что 50,00 мл раствора I_2 по своей окисляющей способности эквивалентны 29,47 мл раствора дихромата калия с титром по железу 0,001876 г/мл. Вычислить молярную концентрацию эквивалента обоих растворов.

Вариант 2

1. Почему при титровании оксалата натрия или щавелевой кислоты перманганатом калия первые порции (капли) титранта обесцвечиваются медленно?
2. Рассчитайте область скачка титрования, окислительно-восстановительный потенциал в точке эквивалентности и выберите индикатор для титрования 0,05 М H_2SO_3 0,02 М раствором KMnO_4 при $[\text{H}^+] = 1 \cdot 10^{-3}$ моль/л.
3. До какого объема следует разбавить 500 мл 0,1000 Н раствор $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$, чтобы получить раствор с титром по железу равным 0,0050 г/мл?
4. Навеску образца массой 0,100 г, содержащего 99,98% Fe, растворили в серной кислоте без доступа воздуха и оттитровали 0,1000 Н раствором KMnO_4 . Какой объем KMnO_4 израсходовали на титрование?
5. Какой объем хлорной воды, содержащей около 2% хлора, следует взять, чтобы на ее иодометрическое титрование израсходовать около 20 мл раствора тиосульфата натрия $[\text{T}(\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}) = 0,02453 \text{ г/мл}]$?

Тема 10. Методы осаждения

Собеседование

1. В каком случае скачок титрования будет наибольший, а в каком – наименьший, если раствором AgNO_3 титруют: а) 0,1М растворы KI, KBr, KCl; б) 0,01М KI, 0,1М KI, 1М KI?
2. В каком порядке будут выпадать осадки при argentометрическом определении смеси, содержащей хлорид-, бромид- и иодид-ионы одинаковой концентрации? Какой вид будет иметь кривая титрования такой смеси?
3. Вывести формулы для вычисления p_{Cl} при титровании 0,1М NaCl 0,1н раствором: а) AgNO_3 ; б) $\text{Hg}_2(\text{NO}_3)_2$ ($f_{\text{экв.}}=1/2$), если определяемое вещество оттитровано на 99,9, 100 и 100,1%.
4. В каких условиях применяют метод Мора? Какие ионы мешают определению хлорида этим методом?
5. Какие из ионов – Cl^- , Br^- , I^- , SCN^- , Ag^+ - можно определить и титрованием по методу Мора? Выбор обосновать.
6. Как определить концентрацию ионов Ag^+ и ионов Cl^- тиоцианатометрическим методом? Записать соответствующие уравнения реакций и расчётные формулы.
7. Дать сравнительную оценку методов Мора и Фольгарда при определении галогенидов.
8. При титровании раствора, какого галогенида (NaCl или NaBr) точность тиоцианатометрического определения будет выше при условии их одинаковой концентрации?
9. Назвать наиболее распространённые адсорбционные индикаторы. Каков механизм их действия?
10. Какие процессы происходят на поверхности осадка вблизи точки эквивалентности при переходе от недотитрованного раствора к точке эквивалентности и далее к перетитрованному раствору?
11. Как приготовить рабочий раствор нитрата ртути (I) и установить его концентрацию? Каковы условия хранения этого раствора?
12. Назвать установочные вещества для определения концентрации раствора нитрата ртути (I). Записать соответствующие уравнения реакций и расчётные формулы.

13. При титровании, какого раствора скачок титрования будет наибольшим, если титруют раствором $\text{Hg}_2(\text{NO}_3)_2$: а) 0,01M NaCl, 0,1 M NaCl или 1M NaCl; б) 0,1 M растворы NaCl, NaBr, NaI?
14. Каков механизм действия железотиоцианатного индикатора при меркурометрическом определении галогенидов? Какова роль «холостого» опыта меркурометрии?
15. Какие вещества можно определить методом меркурометрии?
16. Дать сравнительную характеристику методам меркурометрии и аргентометрии.
17. Как фиксируется точка эквивалентности с помощью внешних индикаторов? Привести примеры титрования по методу осаждения с внешними индикаторами.
18. Как провести анализ галогеносодержащих органических соединений с помощью осадительного титрования?

Тема 11. Комплексонометрия.

Собеседование

1. Назвать наиболее распространенные титриметрические методы анализа, использующие реакции комплексообразования. Привести соответствующие уравнения реакций и указать индикаторы.
2. Как с помощью условных констант устойчивости учитывает рН при расчете кривой титрования иона металла раствором ЭДТА?
3. Как с помощью условной константы устойчивости учитывается присутствие второго лиганда: а) цианида; б) аммиака при расчете кривой титрования иона металла раствором ЭДТА?
4. По какой формуле рассчитывается коэффициент побочной реакции, если взаимодействие иона металла с ЭДТА происходит в присутствии дополнительного лиганда X:

$$\alpha = \frac{\beta_1 [X]}{1 + \frac{\beta_1 [X]}{[H^+]} + \frac{\beta_2 [X]^2}{[H^+]^2} + \frac{\beta_3 [X]^3}{[H^+]^3} + \dots}$$

$$\alpha = 1 + \frac{[H^+]}{K_4} + \frac{[H^+]^2}{K_3 K_4} + \frac{[H^+]^3}{K_2 K_3 K_4} + \frac{[H^+]^4}{K_1 K_2 K_3 K_4}$$

$$\alpha = 1 + \beta_1 [X] + \beta_2 [X]^2 + \beta_3 [X]^3 + \dots$$

5. По какой формуле рассчитывается коэффициент побочной реакции α_Y , если взаимодействие иона металла с ЭДТА происходит при фиксированном значении рН в отсутствие дополнительного лиганда X:

$$\alpha_Y = \frac{[Y^{4-}]}{c_Y}$$

$$\alpha = 1 + \frac{[H^+]}{K_4} + \frac{[H^+]^2}{K_3 K_4} + \frac{[H^+]^3}{K_2 K_3 K_4} + \frac{[H^+]^4}{K_1 K_2 K_3 K_4}$$

6. Протекание, какой реакции учитывает коэффициент α_Y в выражении условной константы устойчивости

$$P_{FeY} = \frac{\beta_{FeY-}}{\alpha_{Y^{4-}}},$$

если взаимодействие иона железа(III) с ЭДТА происходит при рН=1: а) взаимодействие иона металла с ЭДТА; б) взаимодействие иона металла с молекулами воды; в) взаимодействие аниона лиганда с протоном?

7. Как с помощью условных констант устойчивости $M\text{ЭДТА}^{2-}$ определить оптимальные по $c(\text{NH}_3)$ при заданном рН условия титрования раствором ЭДТА: а)

0,01M ZnCl_2 при pH 9; б) 0,02M CdCl_2 при pH 10; в) 0,05M NiCl_2 при pH 11; г) 0,01M CoCl_2 при pH 10 д) 0,025M CuCl_2 при pH 9.

8. С чем связано появление синей окраски раствора при комплексонометрическом титровании цинка в среде аммонийного буфера с эриохром черным Т: а) образование комплексоната цинка; б) с образованием аммиакатов цинка; в) с высвобождением аниона индикатора; г) с образованием комплекса цинка с металлохромным индикатором?
9. Какие вещества используют для установления концентрации рабочего раствора ЭДТА?
10. Привести примеры и объяснить механизм действия металлохромных индикаторов.
11. Какую роль играют кислотно-основные и комплексообразующие свойства металлохромных индикаторов в комплексонометрическом титровании?
12. Описать свойства и применение металлохромных индикаторов: а) эриохром черный Т (кислотный хром черный, специальный); б) кальмагит; в) ПАН(1 – (2 – пиридилазо) – нафтол – 2); г) ПАР (4 – (2 – пиридилазо) – резорцин); д) муксид; е) пирокатехиновый фиолетовый; ж) ксиленоловый оранжевый; з) сульфосалициловая кислота; и) флуорексон.
13. Какие вещества определяются комплексонометрическими методами прямого, обратного титрования и по замещению?
14. Почему комплексонометрическое определение ионов Co^{2+} , Zn^{2+} , Ni^{2+} , Cd^{2+} проводят в среде аммонийного буфера?
15. Почему определение катионов с зарядом +3 и +4 с помощью ЭДТА проводят в кислой среде?
16. Как комплексонометрическим методом определяется содержание CaO и MgO : а) в удобрениях; б) в силикатных материалах.
17. Охарактеризовать особенности комплексонометрического определения методом обратного титрования: а) Co^{2+} ; б) Ni^{2+} ; в) Pb^{2+} ; г) Cd^{2+} ; д) Zn^{2+} ; е) Fe^{3+} ; ж) Bi^{3+} ; з) Cu^{2+} ; и) Ca^{2+} ; к) Mg^{2+} ; л) Ba^{2+} ; м) Mn^{2+} ; н) Al^{3+} .
18. Охарактеризовать особенности комплексонометрического определения методом обратного титрования: а) Ba^{2+} ; б) Mn^{2+} ; в) Al^{3+} ; г) SO_4^{2-} ; д) PO_4^{2-} .
19. Охарактеризовать особенности комплексонометрического определения методом замещения: а) Ba^{2+} ; б) Al^{3+} ; в) SO_4^{2-} ; г) Hg_2^{2+} .

Лабораторная работа 11

Комплексонометрическое титрование»

Задача 1. Стандартизация раствора ЭДТА (трилона Б)

Концентрацию ЭДТА устанавливают по химически чистым CaCO_3 , ZnO , металлам (Zn , Bi , Fe) или по фиксаналу соли магния, например, 0,01-0,15н. растворам MgSO_4 .

Ход работы

- 1) Бюретку готовят как обычно и заполняют ее стандартным раствором трилона Б.
- 2) В колбу для титрования вносят пипеткой 10 мл 0,05н. раствора MgSO_4 , добавляют 5 мл аммиачной буферной смеси и с кончика шпателя 20-30 мг смеси индикатора с хлоридом натрия.
- 3) Раствор оттитровывают стандартным раствором трилона Б. Конечной точкой титрования считают момент перехода окраски раствора из вишнево-красной в синюю (с зеленоватым оттенком).
- 4) Титрование проводят 3 раза. Полученные данные усредняют.

- 5) Концентрацию эквивалента трилона Б рассчитывают по формуле:
Задача 2. Определение кальция и магния при совместном присутствии

$$N_{\text{ЭДТА}} = N(\text{MgSO}_4) \cdot V(\text{MgSO}_4) / V_{\text{ЭДТА}}$$

Константы устойчивости этилендиаминтетраацетатов кальция и магния различаются на 2 порядка (логарифмы констант устойчивости равны 10,7 и 8,7 для кальция и магния соответственно при 20 °С и ионной силе 0,1). Поэтому эти ионы нельзя оттитровать отдельно, используя только различие в константах устойчивости комплексонов. При $\text{pH}_{\text{опт}} \approx 10$ в качестве металлоиндикатора используют эриохром черный Т (хромоген). При этих условиях определяют сумму кальция и магния. В другой аликвотной части создают $\text{pH} > 12$, вводя NaOH. При этом магний осаждается в виде гидроксида, его не отфильтровывают, и в растворе определяют кальций в присутствии мурексида.

Ход работы

1) Бюретку готовят к титрованию как обычно и заполняют ее раствором трилона Б.

2) У лаборанта получают мерную колбу с анализируемым раствором и доводят объем раствора до метки дистиллированной водой.

3) *Определение суммарного содержания кальция и магния.*

В колбу для титрования помещают 10 мл анализируемого раствора, прибавляют 5 мл аммиачного буферного раствора и на кончике шпателя эриохром черный Т. Перемешивают до полного растворения индикаторной смеси и титруют раствором ЭДТА до изменения окраски раствора из винно-красной в синюю. Титрование проводят 3 раза, полученные данные усредняют. Значение объема (V_1) раствора трилона Б – это объем, пошедший на титрование кальция и магния.

4) *Определение кальция.*

Бюретку заполняют раствором титранта. Отбирают пипеткой 10,00 мл анализируемого раствора в колбу для титрования, прибавляют 5 мл 2н. раствора NaOH или KOH, вводят 20-30 мг индикаторной смеси мурексида с хлоридом натрия и титруют раствором ЭДТА до изменения окраски раствора от одной капли раствора ЭДТА из розовой в фиолетово-сиреневую. Титрование проводят 3 раза, полученные данные усредняют. Полученное значение объема (V_2) раствора трилона Б – это объем, пошедший на титрование кальция. Используя значение V_2 , рассчитывают содержание кальция (в граммах) в выданной пробе. Рассчитывают относительную погрешность определения.

5) *Расчет содержания магния.* Объем титранта, израсходованный на титрование магния, вычисляют по разности объемов ЭДТА, пошедшего на титрование суммы определяемых катионов и на титрование кальция ($V_1 - V_2$). Используя полученное значение объема ЭДТА, рассчитывают содержание магния (в граммах) в выданной пробе. Рассчитывают относительную погрешность определения.

Задача 3. Определение постоянной жесткости воды

Ход работы

1) Бюретку готовят к титрованию как обычно и заполняют ее раствором трилона Б.

2) Отбирают мерным цилиндром 50 мл водопроводной воды и переносят в коническую колбу. Добавляют 5 мл аммиачного буфера и вносят на кончике шпателя индикатор эриохром черный Т, после чего оттитровывают раствором трилона Б до перехода окраски из винно-красной в синюю.

3) Титрование проводят 3 раза. За результат измерения принимают среднее арифметическое. Жесткость (ммоль-экв/л) рассчитывают по формуле:

$$Ж = N_{\text{трилонаБ}} \cdot V_{\text{трилонаБ}} \cdot 1000 / V_{\text{воды}}$$

Рейтинговая контрольная работа 8

Вариант 1

1. В чем состоит сущность меркуриметрии? Назовите рабочий раствор, индикаторы, применяемые в анализе. Запишите уравнения реакций определения Br^- .
2. Какая масса сульфата содержится в пробе, если после прибавления 20,0 мл 0,06315 М раствора хлорида бария его избыток был оттитрован 15,64 мл 0,04640 М ЭДТА?
3. На титрование 25,00 мл раствора нитрата бария в присутствии $\text{Na}_2\text{MgЭДТА}$ затратили 18,05 мл 0,1 М ЭДТА ($K=0,9878$). Вычислите концентрацию (г/л) исследуемого раствора $\text{Ba}(\text{NO}_3)_2$.
4. Определить массовую долю (%) индифферентных примесей в ацетате свинца, если на титрование раствора, полученного из 0,1000 г его, израсходовали 11,68 мл 0,02500 М раствора ЭДТА.
5. Вычислить массовую долю (%) CaCO_3 и MgCO_3 в известняке, если после растворения 1,0000 г его получили 100,0 мл раствора, на титрование 20 мл которого для определения суммы Ca и Mg затратили 19,25 мл 0,0514 М ЭДТА, а на титрование Ca в отдельной пробе (20 мл) израсходовали 6,25 мл того же раствора ЭДТА.

Вариант 2

1. Как зависит скачок титрования от константы устойчивости комплексного соединения, температуры, концентрации дополнительного лиганда и pH среды?
2. Какую массу $\text{Co}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6 \text{H}_2\text{O}$, содержащего 7 % индифферентных примесей, следует взять для анализа, чтобы на титрование ее потребовалось около 10 мл 0,1 М раствора ЭДТА?
3. К 20 мл раствора соли марганца прибавили 25 мл 0,01012 М раствор ЭДТА. На титрование избытка ЭДТА израсходовали 14,36 мл 0,01008 М раствора ZnSO_4 . Вычислите концентрацию (в г/л) марганца в исходном растворе.
4. Определить массовую долю алюминия в сплаве (в%), если после растворения навески массой 0,6500 г его и удаления примесей общий объем раствора довели до 250 мл, к 20,00 мл полученного раствора добавили $\text{Na}_2\text{MgЭДТА}$ и оттитровали 15,18 мл 0,05023 М раствором ЭДТА.
5. В процессе анализа каолина навеску его массой 0,5108 г сплавляли с Na_2CO_3 и $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7$, плав растворили в разбавленной соляной кислоте и объем раствора довели до 250 мл. Пробу 100,0 мл раствора нейтрализовали, добавили уротропин, отфильтровали выпавшую в осадок кремниевую кислоту, промыли; фильтрат и промывные воды оттитровали 10,16 мл 0,005040 М ЭДТА в присутствии 20%-ного раствора КОН. Вычислить массовую долю (%) CaO в каолине.

Тема 12. Физико-химические методы анализа

Собеседование

1. Оптические методы анализа. Общие принципы метода. Классификация оптических методов анализа. Молекулярный спектральный анализ в ультрафиолетовой видимой области спектра. Методы адсорбционного анализа.

2. Дифференциальный фотометрический анализ. Погрешности спектрометрического анализа. Экстракционно-фотометрический анализ. Понятие о фотометрическом титровании.
3. Методы атомной оптической спектроскопии. Оптические спектры атомов, ионов. Эмиссионный спектральный анализ. Факторы, влияющие на интенсивность аналитических линий. Селективность методов. Пределы обнаружения элементов. Качественный и количественный анализ.
4. Методы молекулярной спектроскопии. Особенности молекулярных спектров. Абсорбционная спектроскопия. Закон Бугера-Ламберта-Бера. Отклонения от линейности. Качественный анализ, хромофоры. Количественный анализ в видимой и ультрафиолетовой области. Спектры ИК-поглощения.
5. Молекулярная и рекомбинационная люминесценция. Основные закономерности молекулярной люминесценции. Определение следов неорганических и органических компонентов.
6. Классификация электрохимических методов анализа.
7. Кондуктометрический метод. Основные понятия. Прямая кондуктометрия. Кондуктометрическое титрование. Понятие о высокочастотном кондуктометрическом титровании.
8. Потенциометрия. Принципы метода. Определение концентрации анализируемого раствора в прямой потенциометрии. Потенциометрическое титрование. Кривые потенциометрического титрования.
9. Полярографический анализ. Общие понятия. Принципы метода. Полярографические кривые. Связь диффузионного тока с концентрацией. Количественный полярографический анализ. Определение концентрации анализируемого раствора.
10. Амперометрическое титрование. Условия проведения амперометрического титрования. Кривые амперометрического титрования. Применения метода.
11. Электрогравиметрия. Возможность метода. Использование в химическом анализе.

Перечень вопросов к экзамену 3 семестр

1. Гомогенное равновесие

- 1.1. Вычислить pH 0,1 М раствора NaHC_2O_4 .
- 1.2. Сколько мл 0,5% раствора соляной кислоты следует добавить к 25 мл 0,2 М раствора аммиака, чтобы получить раствор с pH=8,5
- 1.3. Вычислить степень гидролиза и концентрацию цианид-иона в 0,03 М раствора цианида калия.
- 1.4. Какой величине должна соответствовать константа диссоциации, чтобы при концентрации $3 \cdot 10^{-3}$ М степень диссоциации была равна 5%?
- 1.5. В чем заключается эффект нивелирования?
- 1.6. Какой буферный раствор следует использовать чтобы поддерживать постоянную величину pH: а) 8-10, б) 3-5. ответ обосновать соответствующими уравнениями реакций и расчетами.
- 1.7. Может ли гидролиз гидро- и гидроксо- солей протекать более интенсивно, чем гидролиз соответствующей средней соли? Объяснить ответ и привести примеры.

2. Гетерогенное равновесие

- 2.1. Выпадет ли осадок сульфида марганца, содержащего $2 \cdot 10^{-7}$ М сульфата марганца и имеющего pH=12,3 при насыщении его сероводородом?
- 2.2. Вычислить ПР, если растворимость иодата лантана в воде равна 1:693,4.
- 2.3. К 125 мл насыщенного раствора PbSO_4 прибавлено 5 мл 5% раствора K_2SO_4 . Сколько г/ионов Pb^{2+} останется в растворе?
- 2.4. Укажите факторы, влияющие на полноту осаждения.
- 2.5. Сколько г BaSO_4 можно превратить в BaCO_3 при обработке его 3 мл 2 М Na_2CO_3 ?

2.1. В какой последовательности будут выпадать осадки галогенидов, если к раствору, содержащему одинаковое количество ионов Cl^- , Br^- , I^- , постепенно прибавлять раствор AgNO_3 .

2.2. Растворимость каких соединений зависит от кислотности растворов: AgBr , PbCl_2 , CaC_2O_4 , Hg_2Cl_2 , SrCO_3 ?

3. Окислительно – восстановительные процессы в аналитической химии

3.1. Как влияют на окислительно-восстановительный потенциал температура, кислотность раствора, концентрация окисленной и восстановленной форм?

3.2. Вычислить потенциал серебряного электрода в растворе, содержащем 17 г/л AgNO_3 и 1,2 моль/л NH_3 .

3.3. Вычислить равновесные концентрации ионов Cr^{3+} , $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$ и H_2O_2 в растворе, содержащем 0,2 М CrCl_3 и 0,3 М H_2O_2 при pH 1.

3.4. Рассчитать растворимость (моль/л) CuS в 2 М HNO_3 .

3.5. Что такое формальный потенциал?

3.6. Вывести уравнение для расчета константы равновесия окислительно-восстановительной реакции.

3.7. Почему ртуть не растворяется в серной кислоте, но растворяется в иодоводородной с выделением водорода?

4. Комплексообразование в аналитической химии

4.1. Рассчитайте условную константу устойчивости комплексона кальция при pH 3.

4.2. В чем сущность хелатного эффекта?

4.3. Выпадет ли осадок сульфида кадмия, если через раствор, содержащий $1 \cdot 10^{-2}$ М кадмия и 1 М соляной кислоты, пропустить сероводород до насыщения?

4.4. Рассчитайте растворимость фосфата свинца в $1 \cdot 10^{-3}$ М гидроксида натрия.

4.5. Какие свойства комплексных соединений имеют наиболее важное значение для обнаружения и разделения ионов?

4.6. Будет ли раствориться гидроксид алюминия в растворах NaOH , NH_3 ? Написать уравнения реакций и выражения для констант равновесия.

4 семестр

1. Что такое относительное перенасыщение? Как оно связано с числом центров кристаллизации, скоростью кристаллизации, размерами кристаллов?

2. Привести примеры основных приемов титрования

3. Как зависит величина скачка титрования в методах осаждения от температуры, произведения растворимости, ионной силы раствора, концентрации растворов?

4. Как объясняется направления реакции, используемой для йодометрического определения меди? Почему при йодометрическом определении окислителей употребляют большой избыток иодида калия?

5. Общая характеристика гравиметрического анализа (погрешность, селективность, достоинства и недостатки метода)

6. Стандартизация растворов титранта. способы выражения концентраций растворов, применяемых в объемном анализе?

7. Каким условиям должны отвечать реакции, используемые в методе осаждения?

8. Йодометрия. Приготовление рабочих растворов. Индикаторы йодометрического титрования. Основные условия проведения реакции йода с тиосульфатом.

9. Требования к осадкам. Выбор осадителя.

10. Расчеты в титрометрическом анализе. Фактор эквивалентности, условная частица. Соотношение между нормальной и молярной концентрации.

11. На чем основано действие индикаторов-реагентов и адсорбционных индикаторов в методах осаждения.

12. В чем сущность метода декантации? Какие растворы используются в качестве промывной жидкости при гравиметрических определениях. Привести примеры.

13. При каком условии можно провести ступенчатое титрование многоосновных кислот или смеси кислот?
14. Привести примеры реакций титрования, основанные на образовании осадка.
15. Индикаторы окислительно-восстановительного титрования.
16. Как определяют содержание кристаллизационной воды в кристаллогидратах? О чем свидетельствует достижение постоянной массы при этом?
17. Точность объемного метода анализа. Индикаторные ошибки.
18. Метод Мора (индикатор, оптимальное pH, определяемые вещества)
19. Предложить перманганатометрический метод определения двухвалентного, трехвалентного и общего содержания железа в растворе, если железо находится в обеих формах.
20. Как влияет на полноту осаждения:
 - а) температура раствора
 - б) количество осадителя
 - в) присутствие посторонних электролитов
21. Условия проведения объемного анализа. Требования к реакциям, применяемым в объемном анализе.
22. В чем сущность безиндикаторного метода титрования бромидов и хлоридов растворов AgNO_3 .
23. Перманганатометрия. Прямое титрование при определении восстановителей. Обратное титрование при определении окислителей. Определение по методу замещения.
24. Влияние кислотности (pH раствора на полноту осаждения).
25. Привести примеры выбора индикатора по кривым титрования (метод нейтрализации, метод осаждения, метод окислительно-восстановительного титрования)
26. Метод ФОЛЬГАРДА (индикатор, метод титрования, оптимальная среда возможности метода)
27. Обоснуйте условия осаждения Ba^{2+} . Почему это осаждения ведут в присутствии HCl ?
28. Индикаторы методов кислотно-основного титрования.
29. Сравнить достоинства и недостатки методов перманганатометрии и хроматометрии.
30. При титровании раствора какого галогенида (NaCl или NaBr) одинаковый концентрации точность тиоцианометрического определение будет выше?
31. Расчетные задачи.

ТЕХНОЛОГИЧЕСКАЯ КАРТА

Дисциплина «Аналитическая химия»

Курс 2 семестр 3

Число дидактических единиц 10

Максимальное количество баллов за работу в течение семестра 100 баллов

№ п/п	Контролируемые мероприятия	Максимальное количество баллов	Срок предоставления
Основной блок			
1	<i>Лабораторная работа 1</i>	8	по расписанию
2	<i>Лабораторная работа 2</i>	8	по расписанию
3	Контрольная работа №1	8	по расписанию
4	<i>Лабораторная работа 3</i>	8	по расписанию
5	Контрольная работа №2	8	по расписанию
6	<i>Лабораторная работа 4</i>	8	по расписанию
7	Контрольная работа №3	8	по расписанию
8	<i>Лабораторная работа 5</i>	8	по расписанию

9	Контрольная работа №4	8	по расписанию
10	Лабораторная работа 6	8	по расписанию
11	Экзамен	15	по расписанию
Блок бонусов и штрафов			
12	Активность на занятии	5	по расписанию
13	Неподготовленное домашнее задание	-1	
14	Пропуск занятия без уважительной причины	-2	
Всего		100	

Дисциплина «Аналитическая химия»

Курс 2 семестр 4

Число дидактических единиц 10

Максимальное количество баллов за работу в течение семестра 100 баллов

№ п / п	Контролируемые мероприятия	Максимальное количество баллов	Срок предоставления
Основной блок			
1	Лабораторная работа 7	8	по расписанию
2	Лабораторная работа 8	8	по расписанию
3	Контрольная работа №5	10	
4	Лабораторная работа 9	8	по расписанию
5	Контрольная работа №6	10	по расписанию
6	Лабораторная работа 10	8	по расписанию
7	Контрольная работа №7	10	по расписанию
8	Лабораторная работа 11	8	по расписанию
9	Контрольная работа №8	10	по расписанию
10	Экзамен	15	по расписанию
Блок бонусов и штрафов			
11	Активность на занятии	5	по расписанию
12	Неподготовленное домашнее задание	-1	
13	Пропуск занятия без уважительной причины	-2	
Всего		100	

8. УЧЕБНО-МЕТОДИЧЕСКОЕ И ИНФОРМАЦИОННОЕ ОБЕСПЕЧЕНИЕ ДИСЦИПЛИНЫ

а) основная литература:

1. Харитонов Ю. Я., Аналитическая химия: учебник / Ю. Я. Харитонов - М.: ГЭОТАР-Медиа, 2018. - 320 с. - ISBN 978-5-9704-4400-9 - Текст : электронный // ЭБС "Консультант студента" : [сайт]. - URL : <https://www.studentlibrary.ru/book/ISBN9785970444009.html> (ЭБС «Консультант студента»)

2. Васильев, В.П. Аналитическая химия: Лабораторный практикум: доп. М- вом образования РФ в качестве учеб.пособ. для вузов/ В.П.Васильев, Р.П. Морозова, Л.А. Кочиргина. - 2 –е изд.; перераб. и доб. - М.: Дрофа, 2004. - 416 с.

3. Аналитическая химия. Лабораторный практикум: учеб. пособие / А.Н. Трифонова, И.В. Мельситова - Минск : Выш. шк., 2013. Режим доступа: <http://www.studentlibrary.ru/book/ISBN9789850622464.html> (ЭБС «Консультант студента»)

4. Александрова Т.П., Аналитическая химия и физико-химические методы анализа : учеб. пособие / Александрова Т.П. - Новосибирск : Изд-во НГТУ, 2016. - 106 с. - ISBN 978-5-7782-3033-0 - Текст : электронный // ЭБС "Консультант студента" : [сайт]. - URL : <https://www.studentlibrary.ru/book/ISBN9785778230330.html> (ЭБС «Консультант студента»)

5. Моногарова О.В., Аналитическая химия. Задачи и вопросы : учеб. пособие / О.В. Моногарова, С.В. Мугинова, Д.Г. Филатова ; под ред. Т.Н. Шеховцовой. - М. : ГЭОТАР-Медиа, 2016. - 112 с. - ISBN 978-5-9704-3572-4 - Текст : электронный // ЭБС "Консультант студента" : [сайт]. - URL : <https://www.studentlibrary.ru/book/ISBN9785970435724.html> (ЭБС «Консультант студента»)

б) дополнительная литература:

1. Дорохова Е.Н., Прохорова Г.В. Задачи и вопросы по аналитической химии. – М.: Мир, 2001. – 267с.

2. Отто, М. Современные методы аналитической химии.(в 2-х томах) . Т. 2 / Перев. с нем. под ред. А.В. Гармаша. - М. : Техносфера, 2004. - 288 с. (т.2).

3. Харитонов, Юрий Яковлевич. Аналитическая химия: Аналитика: В 2-х кн. Кн.1. Общие теоретические основы. Качественный анализ : учеб. - М. : Высш. шк., 2001. - 615 с.

4. Харитонов, Юрий Яковлевич. Аналитическая химия: Аналитика: В 2-х кн. Кн. 2 : учеб. для вузов. Количественный анализ. Физико-химические (инструментальные) методы анализа. - М. : Высш. шк., 2001. - 559 с.

в) Перечень ресурсов информационно-телекоммуникационной сети «Интернет», необходимый для освоения дисциплины (модуля):

Электронная библиотека «Астраханский государственный университет» собственной генерации на платформе ЭБС « Электронный Читальный зал - БиблиоТех». <https://biblio.asu.edu.ru>

Электронно-библиотечная система (ЭБС) ООО «Политехресурс» «Консультант студента». Многопрофильный образовательный ресурс "Консультант студента" является электронной библиотечной системой, предоставляющей доступ через сеть Интернет к учебной литературе и дополнительным материалам, приобретенным на основании прямых договоров с правообладателями. Каталог в настоящее время содержит около 15000 наименований. www.studentlibrary.ru. Регистрация с компьютеров АГУ

Государственная информационная система «Национальная электронная библиотека (НЭБ)» – Федеральная государственная информационная система, обеспечивающая создание единого российского электронного пространства знаний. НЭБ объединяет фонды публичных библиотек России федерального, регионального, муниципального уровней, библиотек научных и образовательных учреждений, а также правообладателей. <http://нэб.рф>

www.asu.edu.ru

9. МАТЕРИАЛЬНО-ТЕХНИЧЕСКОЕ ОБЕСПЕЧЕНИЕ ДИСЦИПЛИНЫ

Материально-техническое обеспечение учебной дисциплины включает в себя лекционную аудиторию, лабораторию по проведению лабораторного практикума, аудиторию для проведения семинарских занятий. Лабораторный практикум обеспечен химическими реактивами, лабораторной посудой и учебно-научным оборудованием: лабораторные столы, вытяжной шкаф, шкафы для химических реактивов и химической посуды, набор химических реактивов, набор химической посуды, рН-метры «Эксперт», фотоколориметр

«КФК-2», спектрофотометр ПЭ-5400В, центрифуга, аналитические весы, сушильный шкаф, муфельная печь. Проведение семинарских занятий сопряжено с применением компьютеров для выполнения поисковой работы, вычислений и работе в информационных системах.

При необходимости рабочая программа дисциплины (модуля) может быть адаптирована для обеспечения образовательного процесса инвалидов и лиц с ограниченными возможностями здоровья, в том числе для дистанционного обучения. Для этого требуется заявление студента (его законного представителя) и заключение психолого-медико-педагогической комиссии (ПМПК).