

МІНІСТЕРСТВО ОСВІТИ І НАУКИ УКРАЇНИ
НАЦІОНАЛЬНИЙ УНІВЕРСИТЕТ «ЧЕРНІГІВСЬКА ПОЛІТЕХНІКА»

АНАЛІТИЧНА ХІМІЯ

ЛАБОРАТОРНИЙ ПРАКТИКУМ
для здобувачів першого (бакалаврського) рівня
вищої освіти спеціальності 101– Екологія
Освітня програма «Екологія»

ЗАТВЕРДЖЕНО
на засіданні кафедри
харчових технологій
протокол №3
від 15.10.2020

Аналітична хімія. Лабораторний практикум для здобувачів першого (бакалаврського) рівня вищої освіти спеціальності 101– Екологія. Освітня програма «Екологія».– Чернігів: НУ «Чернігівська політехніка», 2020.– 65 с.

Укладач: ЧЕЛЯБІЄВА ВІКТОРІЯ МИКОЛАЇВНА, кандидат технічних наук,
доцент

Відповідальний за випуск: ХРЕБТАНЬ ОЕНА БОРИСІВНА,
завідувач кафедри харчових технологій
кандидат технічних наук, доцент

Рецензент: БУЯЛЬСЬКА НАТАЛІЯ ПАВЛІВНА, кандидат технічних наук, доцент
кафедри харчових технологій НУ «Чернігівська політехніка»

| Зміст | Стор. |
|--|--------------|
| Вступ | 4 |
| Лабораторна робота № 1 | |
| Характерні реакції катіонів I – III аналітичних груп | 5 |
| Лабораторна робота № 2 | |
| Аналіз суміші катіонів I – III аналітичних груп..... | 19 |
| Лабораторна робота № 3 | |
| Характерні реакції катіонів IV – VI аналітичних груп | 20 |
| Лабораторна робота № 4 | |
| Аналіз суміші катіонів IV – VI аналітичних груп | 36 |
| Лабораторна робота № 5 | |
| Характерні реакції аніонів I – III аналітичних груп | 38 |
| Лабораторна робота № 6 | |
| Систематичний аналіз невідомої речовини (розчин або суха сіль)..... | 49 |
| Лабораторна робота № 7 | |
| Гравіметрія. Вагове визначення BaSO ₄ | 52 |
| Лабораторна робота № 8 | |
| Стандартизація розчинів. Визначення вмісту натрій гідрокарбонату в питній соді..... | 54 |
| Лабораторна робота № 9 | |
| Перманганатометрія. Визначення нітритів..... | 57 |
| Лабораторна робота № 10 | |
| Фотометричний аналіз. Визначення вмісту міді (II) у розчині..... | 58 |
| Рекомендована література | 64 |

Вступ

Аналітична хімія – це наука про методи визначення складу і структури хімічних систем (індивідуальних речовин, їх сумішей або будь-якого матеріалу). Склад речовин і матеріалів має якісну і кількісну характеристики, які можна виявити за допомогою методів аналітичної хімії – якісного та кількісного аналізу.

Аналітична хімія має велике наукове значення, саме за допомогою даних якісного та кількісного аналізу були сформульовані основні стехіометричні закони хімії, встановлені атомні маси елементів, хімічні формули речовин та хімічних сполук.

Не менш важливе і практичне значення аналітичної хімії – можливість здійснювати санітарний контроль за станом ґрунтів, водойм, повітря, питної води тощо.

Якісний аналіз дозволяє встановити, із яких хімічних елементів складається речовина, які йони, групи атомів, або молекули входять до її складу. З якісного аналізу починають дослідження будь-якої невідомої або синтезованої речовини.

Кількісний аналіз – сукупність хімічних і фізичних методів визначення відносної кількості елементів, йонів чи хімічних сполук у досліджуваній речовині.

У сучасних лабораторіях все ширше застосовують фізичні та фізико-хімічні методи аналізу, які характеризуються достатньою точністю, чутливістю, відтворюваністю та швидкістю отримання результатів. Вибираючи метод кількісного визначення, враховують необхідну точність результатів, швидкість виконання аналізу, а в разі масових визначень – доступність і вартість застосовуваних реактивів. Тому у практиці контрольно-аналітичних і заводських лабораторій ще широко використовують класичні хімічні методи аналізу.

Лабораторна робота № 1

Характерні реакції катіонів I – III аналітичних груп

1.1 Мета: Вивчити якісні реакції на катіони I – III аналітичних груп.

1.2 Короткі теоретичні відомості

Систематичний аналіз катіонів заснований на одній із аналітичних класифікацій (сульфідній, аміачно-фосфатній або кислотно-основній).

Сульфідна класифікація широко використовується на практиці, ґрунтується на неоднаковій розчинності карбонатів і сульфідів металів у воді й кислотах. Головний недолік аналізу катіонів із застосуванням цього методу є використання сірководню.

Аміачно-фосфатна класифікація ґрунтується на використанні різної розчинності фосфатів металів у воді, кислотах, лугах та водному розчині амоніаку.

Кислотно-основна класифікація ґрунтується на різній розчинності у воді хлоридів, сульфатів металів, а також на відмінності у властивості їхніх гідроксидів. Кислотно-основний метод аналізу, який базується на цій класифікації катіонів набув широкого застосування особливо в учбовому процесі, бо не потребує застосування сірководню.

За кислотно-основною класифікацією усі катіони поділяють на шість груп (таблиця 1.1).

Таблиця 1.1– Групи катіонів за кислотно-основною класифікацією

| Група | I | II | III | IV | V | VI |
|----------------------------|--|---|---|--|--|--|
| Катіони | NH_4^+ , Na^+ , K^+ | Ag^+ , Hg_2^{2+} , Pb^{2+} | Ca^{2+} , Sr^{2+} , Ba^{2+} | Al^{3+} , Cr^{3+} , Zn^{2+} , Sn^{2+} , Sn (IV) As^{3+} , As(V) | Fe^{2+} , Fe^{3+} , Mg^{2+} , Bi^{3+} , Mn^{2+} , Sb^{3+} , Sb (V) | Cu^{2+} , Hg^{2+} , Co^{2+} , Ni^{2+} , Cd^{2+} |
| Груповий реактив | Немає | HCl | H_2SO_4 | NaOH | NaOH | $\text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ |
| Склад і властивості осадів | | MeCl, MeCl ₂ Не розчинний у кислотах і лугах | MeSO ₄ Не розчинний у кислотах і лугах | Me(OH) _n Розчинний у надлишку лугу | Me(OH) _n Не розчинний у надлишку лугу | Me(OH) _n Розчинний у надлишку $\text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ |

1.3 Експериментальна частина

Обладнання та реактиви: спиртівка, пробіркодержачі, пробірки звичайні і центрифужні, центрифуга, лакмусовий папір, реактив Несслера, гексанітрокобальтат (III), натрій гідрогентартрат, арґентум нітрат, амоній

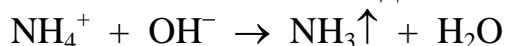
оксалат, гіпсова вода, концентрований розчин амоніаку, етиловий спирт (50 мл).

1.3.1 Якісні реакції на катіони першої аналітичної групи

До першої аналітичної групи катіонів відносяться Li^+ , Na^+ , K^+ і NH_4^+ -катіони. Груповий реактив для катіонів даної аналітичної групи відсутній. Хлориди, сульфати і гідроксиди цих катіонів розчиняються у воді. Тому, кожний з наведених вище катіонів, виявляють за допомогою відповідних характерних реакцій.

Реакції NH_4^+ -іонів

1. Реакція з гідроксидами лужних металів. Луги (KOH , NaOH) при нагріванні із розчинами солей амонію виділяють амоніак:



Амоніак, що виділяється, можна виявити за запахом, або відповідними хімічними реакціями. Червоний лакмусовий папір змочений дистильованою водою синіє у парі амоніаку, а при внесенні у газоподібний амоніак скляної палички, яка змочена концентрованою хлоридною кислотою, утворюється білий “дим” амоній хлориду:

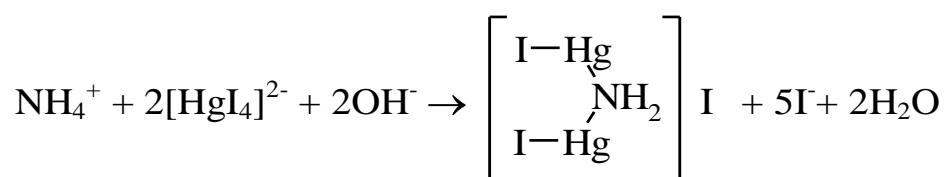


Чутливість реакції з лугами 0,01мкг і дозволяє виявити – NH_4^+ -йони за наявності усіх катіонів.

Виконання реакції. До 3-5 краплин досліджуваного розчину в пробірці додають 3-5 краплин розчину KOH чи NaOH ($C_H = 2,0$). До отвору пробірки підносять червоний лакмусовий папірець змочений водою і нагрівають пробірку. Спостерігають посиніння лакмусового папірця.

2. Дія реактиву Несслера. Реактив Несслера – це суміш $\text{K}_2[\text{HgI}_4]$ з KOH

Він утворює з йонами амонію червоно-бурий осад або жовте забарвлення, якщо наявні сліди амонію:



Мінімум, який можна відкрити, 0,25 мкг. Заважають проведенню реакції йони Hg^{2+} , Sn^{2+} , Sb^{3+} (руйнують реактив), а також Co^{2+} , Ni^{2+} , Fe^{3+} , Cr^{3+} (утворюють з OH^- -йонами забарвлені осад).

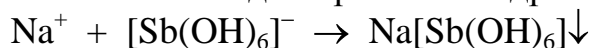
Виконання реакції. До 1-2 краплин розчину солі амонію додають 4 краплі реактиву Несслера і спостерігають утворення червоно-бурого осаду.

3. Дробний метод виявлення NH_4^+ -іонів. До 2-3см³ розчину, що аналізують, додають 2н. NaOH до сильнолужної реакції за універсальним індикаторним папером. При появі значного осаду гідроксидів, його вилучають центрифугуванням. Розчин зливають у іншу пробірку, закривають її фільтрувальним папером, змоченим реактивом Несслера і нагрівають до

кипіння. Поява бурої плями свідчить про наявність амоніаку або солей амонію у розчині, який досліджують.

Реакції Na^+ -іонів

4. Реакція з калій гексагідроксостибіатом(V) $\text{K}[\text{Sb}(\text{OH})_6]$. Калій гексагідроксостибіат(V) у нейтральному середовищі утворює з йонами Натрію білий кристалічний осад натрій гексагідроксостибіату(V):

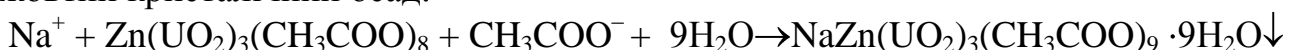


Виконання реакції. До 4-5 крапель розчину солі Натрію додають стільки ж розчину $\text{K}[\text{Sb}(\text{OH})_6]$. Реакцію виконують при охолодженні і потиранні скляною паличкою об стінки пробірки. При цьому випадає білий кристалічний осад. Реакцію проводять за $\text{pH} = 7,0$, оскільки у сильнолужному розчині осад не утворюється, а у кислому – випадає білий аморфний осад метастибіатної кислоти: $\text{K}[\text{Sb}(\text{OH})_6] + \text{H}^+ \rightarrow \text{H}_3\text{SbO}_4 \rightarrow \text{HSbO}_3 \downarrow$

Заважають: Li^+ , NH_4^+ , Mg^{2+} -іони. Мінімум, який можна відкрити, 0,8 мкг.

5. Реакція з цинк уранілацетатом $\text{Zn}(\text{UO}_2)_3(\text{CH}_3\text{COO})_8$.

Цинк уранілацетат утворює в розчині ацетатної кислоти з йонами Натрію жовтий кристалічний осад:



Заважають Li^+ -йони. Мінімум, який можна відкрити, 2,5 мкг.

Виконання реакції. До 4-5 крапель нейтрального розчину солі Натрію додають 5-6 крапель розчину реактиву, 5-6 крапель 2н. розчину ацетатної кислоти і потирають об стінки пробірки скляною паличкою, при охолодженні розчину в струмені води. Спостерігають випадання кристалічного зеленувато-жовтого осаду.

☝ При використанні $\text{Zn}(\text{UO}_2)_3(\text{CH}_3\text{COO})_8$ для виявлення йонів Натрію дробним методом необхідно пам'ятати, що при наявності в розчині великої кількості йонів Калію, може випасти осад $\text{KCH}_3\text{COO} \cdot \text{UO}_2(\text{CH}_3\text{COO})_2$. В такому разі попередньо досліджуваний розчин необхідно розбавити водою у два три рази, добре перемішати, а потім виконувати реакцію на виявлення йону Натрію за допомогою цинк уранілацетату.

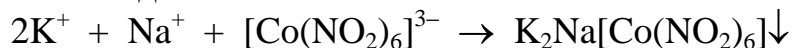
6. Реакція забарвлення полум'я легкими сполуками Натрію. Леткі сполуки Натрію забарвлюють полум'я пальника у характерний жовтий колір.

Виконання реакції. Платинову дотинку змочують розчином хлоридної кислоти і прожарюють у полум'ї, поки не зникне забарвлення. Цю операцію повторюють до тих пір, поки при внесенні дротинки полум'я не перестане забарвлюватись. Дослід виконують, вносячи крупинки солі на прожареній платиновій дротинці у полум'я пальника, спостерігають появу жовтого забарвлення, яке повинно зберігатися 25-30 с.

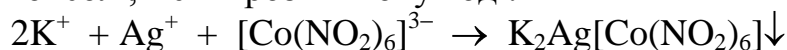
Реакції K⁺-іонів

7. Реакція з натрій гексанітрокобальтатом(III) Na₃[Co(NO₂)₆].

Na₃[Co(NO₂)₆] у нейтральному або оцтовокислому розчині утворює із солями Калію жовтий осад:



Чутливість реакції підвищується за наявності Ag⁺-іонів за рахунок утворення подвійної солі, менш розчинної у воді:

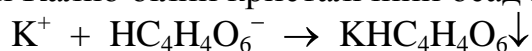


При застосуванні Na₃[Co(NO₂)₆] для виявлення йону Калію необхідно дотримуватись наступних умов:

- ☞ досліджуванний розчин повинен бути нейтральним або оцтовокислим;
- ☞ у розчині не повинні міститись йони NH₄⁺.

Виконання реакції. Реакцію можна виконати у пробірці або на крапельній пластинці, додаючи до 3-4 крапель розчину (нейтрального або оцтовокислого) солі Калію і стільки ж крапель реактиву, при цьому утворюється жовтий осад. Якщо осад не утворився одразу, потрібно дати суміші трохи постояти.

8. Реакція з натрій гідрогентартратом NaHC₄H₄O₆. NaHC₄H₄O₆ утворює з йонами Калію білий кристалічний осад калій гідрогентартрату:



Чутливість реакції 50 мкг. Заважають: NH₄⁺ і катіони d-елементів, які попередньо вилучають.

При застосуванні NaHC₄H₄O₆ для виявлення йону Калію треба дотримуватись наступних умов:

- ☞ досліджуванний розчин повинен бути нейтральним або оцтовокислим;
- ☞ концентрація йонів K⁺ у розчині повинна бути досить високою;
- ☞ реакцію слід проводити в холодному розчині.

Виконання реакції. Додайте у пробірку 3-5 крапель розчину солі Калію (рН= 7,0) і 3-4 краплі розчину натрій гідрогентартрату (Сн=1), потріть скляною паличкою об стінки пробірки, при цьому випадає білий кристалічний осад.

9. Реакція забарвлення полум'я леткими сполуками Калію. Леткі сполуки калію забарвлюють полум'я пальника у фіолетовий колір.

Виконання реакції. Платинову дотинку змочують розчином хлоридної кислоти і прожарюють у полум'ї, поки не зникне забарвлення. Цю операцію повторюють до тих пір, поки при внесенні дротинки полум'я не перестане забарвлюватись. Чисту розжарену дротинку вміщують у досліджувану речовину і вносять у полум'я. У присутності Калію полум'я забарвлюється у блідофіолетовий колір. За наявності солей натрію воно маскується жовтим кольором, тому полум'я розглядають через кобальтове синє скло, яке не пропускає жовте проміння.

При дослідженні розчинів на вміст у них Калію реакція забарвлення полум'я вдається краще, якщо вушко платинової дротинки до внесення у полум'я кілька разів змочити у досліджуваному розчині і обережно висушити.

1.3.2 Аналіз суміші NH_4^+ , K^+ , Na^+ -іонів

Суміш катіонів першої аналітичної групи аналізують за систематичним або дробним методом, залежно від того присутні чи ні йони NH_4^+ в досліджуваному розчині, а також від наявності асортименту розглянутих вище реактивів.

Вибір способу аналізу залежить від складу досліджуваного розчину. Щоб вибрати найбільш зручний варіант аналізу, слід проробити наступні досліди:

- ☞ перевірити реакцію середовища суміші. Якщо розчин має лужну реакцію (лакмус синіє) і не пахне амоніаком, то орієнтовно можна вважати, йонів NH_4^+ в розчині немає. Якщо розчин кислий, то таких висновків зробити неможна;
- ☞ в окремій пробі розчину виявити йон NH_4^+ (з лугом при нагріванні, реакція 1);
- ☞ за допомогою реакцій забарвлення полум'я (реакції 6, 9) проробити попередні досліди на вміст йонів Натрію та Калію у досліджуваному розчині.

Попередні досліди є орієнтовними, але якщо в розчині немає солей амонію, аналіз можна виконати дробним методом, якщо амоній присутній в розчині, застосовують тільки систематичний спосіб аналізу.

Систематичний спосіб аналізу полягає в тому, що досліджуваний йон виявляють лише після відокремлення йону, який заважає, тобто додержуються певної послідовності.

Тому, приступаючи до систематичного аналізу суміші катіонів I групи, **спочатку необхідно виявити йон NH_4^+** . Йон NH_4^+ виявляють в окремій пробі досліджуваного розчину реакцією 1 з лугами або 2 з реактивом Несслера. Висновки аналізу вважаються надійними лише тоді, коли однозначні результати здобуті не менше як двома способами. Особливо такі перевірки потрібні, коли ознаки спостережень не досить певні. **Якщо солі амонію виявлені, їх потрібно відокремити (видалити)**, інакше вони будуть заважати виявленню в досліджуваному розчині йонів Калію та Натрію характерними реакціями (див. реакції 4,7,8).

Видалення солей амонію. Солі амонію видаляють, користуючись їх леткістю при прожарюванні. Для цього розчин, що досліджують наливають у фарфорову чашку, випаровують досуха і залишок прожарюють, поки повністю припиниться виділення білого диму. Щоб перевірити повноту видалення NH_4^+ , до 3-5 краплин реактиву Несслера додають крупинку сухого залишку. Якщо випадає червоно-бурий осад, або розчин забарвлюється в червоно-бурий колір, продовжують прожарювати сухий залишок. Тільки **переконавшись, що йон NH_4^+ повністю видалено** (відсутнє забарвлення при виконанні реакції Несслера), чашку охолоджують, додають 1 см³ води і **в окремих пробах виявляють інші катіони I групи**. Для цього з фарфорової чашку відбирають 3-

5 крапель рідини і виявляють йон Натрію реакцією 4 з $K[Sb(OH)_6]$ або 5 з $Zn(UO_2)_3(CH_3COO)_8$ (див. вище), далі в іншу пробірку з чашки відбирають 3-5 крапель розчину і виявляють йони Калію реакціями 7 з $Na_3[Co(NO_2)_6]$ або 8 з $NaHC_4H_4O_6$.

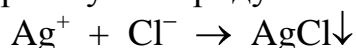
1.3.3. Якісні реакції на катіони II аналітичної групи

До II аналітичної групи (таблиця 1.1) входять йони Ag^+ , Hg_2^{2+} і Pb^{2+} . Груповий реактив – хлоридна кислота. Вона утворює з катіонами II групи, хлориди, які нерозчинні у воді й кислотах. Однак розчинність цих хлоридів у воді залежить від температури. При температурі $100\text{ }^{\circ}C$ розчинність $PbCl_2$ збільшується в 3 рази, тоді як розчинність інших хлоридів практично не змінюється. При систематичному аналізі, таку особливість використовують, щоб відокремити катіони Pb^{2+} від Ag^+ та Hg_2^{2+} .

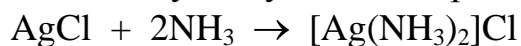
Реакції Ag^+ -іонів

10. Реакція з HCl і розчинними хлоридами.

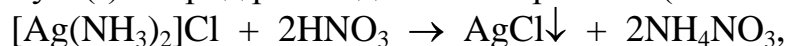
Соляна кислота і розчинні хлориди утворюють з йонами Ag^+ білий сирнистий осад аргентум хлориду:



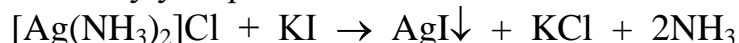
$AgCl$ чорніє на світлі внаслідок часткового відновлення Ag^+ до Ag^0 . Осад не розчиняється у розведених сульфатній та нітратній кислотах, легко розчиняється у розчині амоніаку, амоній карбонату, натрій тіосульфату. Реакція розчинення осаду в амоніаку відбувається за рівнянням:



Діамінаргентум (I) хлорид розкладається нітратною (азотною) кислотою:



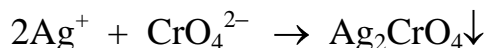
а з розчином калій йодиду утворює жовтий осад:



Розчинність $AgCl$ в амоніаку з утворенням комплексної сполуки $[Ag(NH_3)_2]Cl$ і руйнуванням цього комплексу при дії на нього нітратною кислотою, внаслідок чого випадає хлорид срібла, використовується в аналізі для відокремлення і виявлення йону Ag^+ .

Виконання реакції. До 2-3 крапель досліджуваного розчину добавляють 2-3 краплини розведеної HCl і прозору рідину над осадом зливають. Після цього додають краплинами концентрованого розчину амоніаку до появи запаху, прозорий аміачний розчин зливають і підкислюють його розчином нітратної кислоти ($Сн=2$). У присутності срібла виникає біла каламуть або випадає осад.

11. Реакція з калій хроматом K_2CrO_4 . K_2CrO_4 утворює з йонами Ag^+ цеглисто-червоний осад, розчинний у HNO_3 і розчині NH_3 , погано розчинний в оцтовій кислоті:

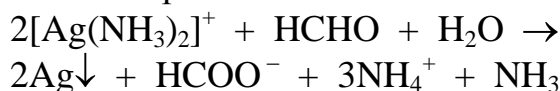


Реакцію йона Ag^+ з калій хроматом використовують для виявлення срібла краплинним методом.

Виконання реакції. 2-3 краплі досліджуваного розчину наносять на фільтрувальний папір, додають 1-2 краплі 2н. оцтової кислоти і краплину розчину K_2CrO_4 . В присутності срібла утворюється осад або пляма цеглисто-червоного кольору.

12. Реакція «срібного дзеркала».

За наявності відновника, наприклад, формальдегіду, йони Аргентуму відновлюються до металічного срібла:

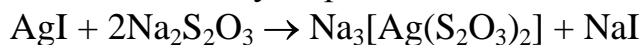


Виконання реакції. У чисту пробірку додайте 3-5 крапель розчину, що містить Ag^+ -іони, і стільки ж крапель розчину концентрованого амоніаку та декілька крапель розчину формальдегіду. Нагрівають пробірку на водяній бані. На стінках пробірки спостерігають блискучі поволоки металічного срібла (рисунок 2.3).

13. Реакція з калій йодидом.

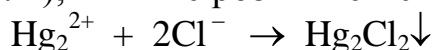
Солі йодидної кислоти утворюють з йонами Ag^+ світло-жовтий осад аргентум йодиду, не розчинний в кислотах і у розчині амоніаку (на відміну від $AgCl$): $Ag^+ + I^- \rightarrow AgI\downarrow$.

Виконання реакції. До 4-5 крапель досліджуваного розчину добавляють такий самий об'єм розчину калій йодиду. До утвореного осаду добавляють надлишок розчину натрій тіосульфату і перемішують. Спостерігають розчинення осаду, що пояснюється утворенням комплексної сполуки:



Реакції Hg_2^{2+} -іонів

14. Реакція з хлоридною кислотою та хлоридами. Хлоридна кислота і її розчинні солі з йонами Hg_2^{2+} утворюють білий осад гідраргірум (I) хлориду (каломель), який не розчиняється в розведеній нітратній кислоті:



Осад чорніє на світлі внаслідок реакції розкладу:

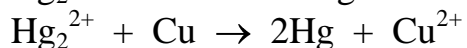
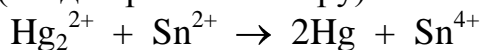


З розчинами амоніаку гідраргірум (I) хлорид утворює осад, який чорніє внаслідок виділення металічної ртуті:



Виконання реакції. Додайте у пробірку 3-5 крапель досліджуваного розчину, додайте стільки ж розчину HCl ($C_n=2$). Суміш центрифугують і розчин зливають. Потім на білий осад, що залишився в пробірці діють амоніаком. В присутності Hg_2^{2+} осад чорніє.

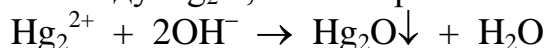
15. Реакція з відновниками. Hg_2^{2+} -йони відновлюються $SnCl_2$ або Cu до металічної ртуті (осад чорного кольору):



Виконання реакції. Реакції можна виконати краплинним методом:

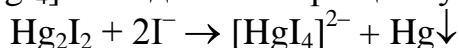
- 1) розчин солі гідраргірум (I) наносять на блискучу мідну монету або пластину, через 2-3 хв вона покривається сірим шаром амальгами міді і після змивання та протирання шматочком вовни стає блискучою;
- 2) на смужку фільтрувального паперу наносять краплину досліджуваного розчину і краплину станум (II) хлориду. Почорніння плями свідчить про присутність ртуті.

16. Реакція з лугами. Реакція з NaOH, KOH супроводжується утворенням чорного осаду Hg_2O , який не розчиняється у надлишку лугу:



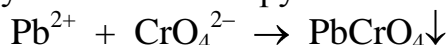
17. Реакція з йодидами. Калій йодид утворює з йонами Hg_2^{2+} зеленуватий осад: $\text{Hg}_2^{2+} + 2\text{I}^- \rightarrow \text{Hg}_2\text{I}_2\downarrow$

Осад Hg_2I_2 розчиняється в надлишку калій йодиду, утворюючи розчинну комплексну сполуку $\text{K}_2[\text{HgI}_4]$ та виділяючи при цьому металічну ртуть.



Реакції Pb^{2+} -іонів

18. Реакція з K_2CrO_4 . Хромат калію K_2CrO_4 осаджує йон Pb^{2+} у вигляді плумбум хромату жовтого кольору:



Осад PbCrO_4 добре розчиняється в їдких лугах, погано розчиняється у розведеної нітратній кислоті і не розчиняється у ацетатній (оцтовій) кислоті (на відміну від інших хроматів). З розчинів PbSO_4 в ацетаті амонію калій хромат практично повністю осаджує свинець у вигляді PbCrO_4 .

Виявленню Pb^{2+} -йона реакцією з калій хроматом заважають Ba^{2+} , Hg^{2+} , Bi^{3+} , Sr^{2+} , Ag^+ , тому що утворюють з хромат-іонами забарвлені осад.

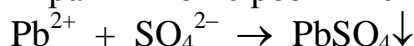
Виконання реакції. До 3-5 крапель досліджуваного розчину додають стільки ж 2н. сульфатної кислоти, осад, що утворився, обробляють амоній ацетатом. Якщо осад розчинився не повністю, розчин центрифугують і прозору рідину зливають в іншу пробірку. До цієї рідини додають кілька краплин калій хромату, в присутності йонів Pb^{2+} випадає жовтий осад PbCrO_4 .

19. Реакція з KI. Калій йодид з йонами Pb^{2+} утворює жовтий осад плумбум йодиду: $\text{Pb}^{2+} + 2\text{I}^- \rightarrow \text{PbI}_2\downarrow$.

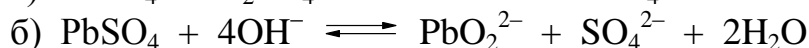
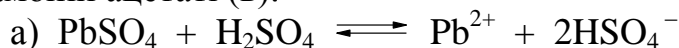
Осад розчиняється в гарячій воді, після охолодження PbI_2 знову випадає в осад у вигляді золотистих кристаликів. Ця реакція «золотистого дощу» характерна для йонів Pb^{2+} і нею користуються для виявлення свинцю.

Виконання реакції. До 3-5 краплин досліджуваного розчину добавляють 2-3 краплини KI. Випадає жовтий осад. У пробірку додають 1-2 см³ дистильованої води. Суміш кип'ятять. Якщо осад розчинився не повністю, розчин центрифугують і прозору рідину зливають в іншу пробірку. Після охолодження з розчину в присутності йонів Pb^{2+} випадає осад у вигляді блискучих золотих кристаликів.

20. Реакція з сульфатною кислотою або сульфатами. Розведена сульфатна кислота і розчинні сульфати осаджують йон Pb^{2+} у вигляді білого осаду $PbSO_4$, який практично не розчиняється в розведеній сульфатній кислоті:

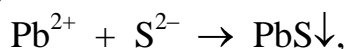


Осад розчиняється у концентрованій сульфатній кислоті (а), їдких лугах (б) і амоній ацетаті (в):

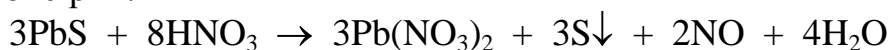


Виконання реакції. До 3-4 крапель розчинної солі Pb^{2+} додайте 2н. розчин сульфатної кислоти або будь-якого SO_4^{2-} -іону, утворюється білий осад

21. Реакція з Na_2S . Натрій сульфід осаджує із розчину солі Pb^{2+} осад чорного кольору:



який не розчиняється у розбавлених мінеральних кислотах і їдких лугах, а розчиняється тільки у розбавленій HNO_3 при нагріванні з виділенням елементарної сірки:



1.3.4 Систематичний аналіз суміші Ag^+ , Hg_2^{2+} , Pb^{2+} -іонів

☞ **Осадження катіонів другої аналітичної групи.** У пробірку вносять 3-5 cm^3 розчину, який аналізують, нагрівають до кипіння і додають краплинами при перемішуванні 1-2 cm^3 розчину HCl з $C_H=2,0$. Потім суміш знову нагрівають (але не кип'ятять), охолоджують, центрифугують і перевіряють на повноту осаження (не відокремлюючи осад від розчину). Після цього відокремлюють осад від розчину. В осаді (**осад 1**), що утворився, містяться хлориди: $AgCl$, Hg_2Cl_2 та $PbCl_2$.

☞ **Відокремлення $PbCl_2$ від $AgCl$ та Hg_2Cl_2 .** До осаду 1 додають 1-2 cm^3 гарячої води, старанно перемішують, нагрівають до кипіння і швидко центрифугують. $PbCl_2$ переходить у центрифугат – розчин над осадом, (**розчин 1**), а $AgCl$ і Hg_2Cl_2 залишаються в осаді (**осад 2**).

☞ **Виявлення йонів Pb^{2+} .** У центрифугаті виявляють наявність Pb^{2+} -іонів в одній пробі за допомогою розчину KI (див. реакцію 19), в іншій – за допомогою K_2CrO_4 (реакція 18).

☞ **Відокремлення аргентум хлориду і виявлення йонів Hg_2^{2+} .**

Якщо в центрифугаті встановлено наявність йонів Pb^{2+} , тоді осад 2 промивають 2-3 рази гарячою водою (видалення залишку $PbCl_2$), якщо Pb^{2+} не виявлені, то осад не промивають. Після чого до осаду добавляють 0,5 cm^3 концентрованого розчину амоніаку і старанно перемішують. Якщо присутні Hg_2^{2+} -йони, то осад набуває чорного забарвлення. Суміш центрифугують. В осаді (**осад 3**) міститься $[HgNH_2]Cl$ і Hg (осад 3 далі не досліджують). $AgCl$ при цьому переходить у центрифугат (**розчин 2**) у вигляді $[Ag(NH_3)_2]Cl$.

☞ **Виявлення йонів Ag⁺.** До розчину 2 додають розчин нітратної кислоти (Сн=2) до кислої реакції і старанно перемішують. У присутності йонів Ag⁺ випадає білий осад або з'являється каламуть.

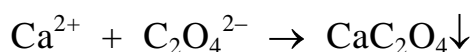
1.3.5 Якісні реакції на катіони III аналітичної групи

Третя аналітична група включає Ca²⁺, Ba²⁺ та Sr²⁺-іони. Груповий реактив – сульфатна (сірчана) кислота, осаджує катіони цієї групи у вигляді сульфатів: CaSO₄, BaSO₄, SrSO₄.

Більшість сполук катіонів III аналітичної групи незабарвлені (забарвлені: хромати, дихромати, манганати, перманганати і гексанітрокобальтати(III)), малорозчинні у воді (сульфати, карбонати, фосфати), відносно стійкі до окисників і відновників. Сульфати катіонів III групи не розчинні у кислотах та лугах.

Реакції Ca²⁺-іонів

22. Реакція з амоній оксалатом (NH₄)₂C₂O₄. Амоній оксалат утворює з йонами Ca²⁺ білий кристалічний осад кальцій оксалату:



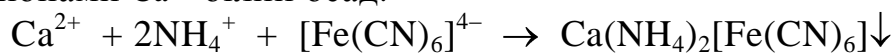
Реакцію проводять при рН=6-6,5. Осад CaC₂O₄ нерозчинний в оцтовій кислоті (на відміну від оксалатів барію і стронцію) і у розчині амоніаку, розчиняється у сильних мінеральних кислотах.

Заважають проведенню реакції Sr²⁺, Ba²⁺-йони, які попередньо необхідно вилучити.

Виконання реакції. До 3-5 крапель розчину солі Ca²⁺ додайте стільки ж крапель розчину амоній оксалату. Випадає білий кристалічний осад, досліджують його розчинність у хлоридній, нітратній, а також ацетатній кислотах.

23. Реакція з калій гексаціанофератом(II).

Калій гексаціаноферат(II), K₄[Fe(CN)₆], при наявності NH₃ і NH₄Cl утворює з йонами Ca²⁺ білий осад:



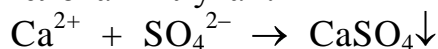
Реакцію проводять при кип'ятінні. Чутливість реакції 25 мкг. Заважають катіони d-елементів, які осаджуються реактивом.

☞ Реакція дає можливість виявити йони Ca²⁺ у присутності Sr²⁺-іонів.

Виконання реакції. До 3-5 крапель розчину солі Кальцію добавляють таку саму кількість розчину NH₄Cl, концентрованого розчину амоніаку до сильного запаху і 5-7 крапель насиченого розчину K₄[Fe(CN)₆]. Суміш нагрівають до кипіння. При цьому випадає білий кристалічний осад Ca(NH₄)₂[Fe(CN)₆], який не розчиняється в оцтовій кислоті. Йони Ba²⁺ при значній концентрації можуть утворити аналогічний осад, тому йони Барію попередньо необхідно відокремити.

24. Реакція з сульфатною кислотою та розчинними сульфатами.

Сульфат-іони SO_4^{2-} осаджують йони Ca^{2+} з концентрованих розчинів солей Кальцію, утворюючи білий осад CaSO_4 , малорозчинний у воді і нерозчинний у кислотах і лугах:



Повноту осадження збільшують, додаючи до суміші рівну кількість етилового спирту.

☞ На відміну від йонів Sr^{2+} та Ba^{2+} , гіпсова вода (насичений розчин CaSO_4) з розчинами солей кальцію осаду не утворює.

25. Реакція з натрій гідрогенфосфатом (Na_2HPO_4) та амоній карбонатом $(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$.

Ca^{2+} -йони можна виявити реакцією з Na_2HPO_4 (утворюється білий осад кальцій гідрогенфосфату (CaHPO_4), реакцією з $(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$ (утворюється білий осад CaCO_3). В обох випадках осади, що утворилися розчиняються в мінеральних кислотах та ацетатній кислоті.

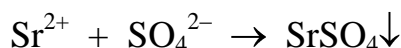
26. **Забарвлення полум'я.** Леткі солі кальцію забарвлюють безбарвне полум'я пальника у цегляно-червоний колір.

Виконання реакції. Чисту платинову дротину змочують досліджуваним розчином і вносять в безбарвне полум'я, в присутності Кальцію полум'я забарвлюється у цегляно-червоний колір. Цьому випробуванню заважають йони Стронцію, бо забарвлюють полум'я у карміново-червоний колір.

Реакції Sr^{2+} -іонів

27. Реакція з сульфатною кислотою та розчинними сульфатами.

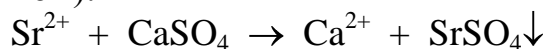
Сульфат-іони утворюють з Sr^{2+} -іонами білий осад, нерозчинний у кислотах і лугах:



Виконання реакції. У пробірку вносять 2-3 краплі розчину солі Стронцію, добавляють стільки ж розбавленого розчину сульфатної кислоти і спостерігають утворення білого осаду.

28. Реакція з гіпсовою водою (насичений розчин CaSO_4).

Гіпсова вода з Sr^{2+} -іонами утворює осад SrSO_4 (на відміну від Ca^{2+} , що не дає осаду з реагентом):



($\text{ДР}_{\text{SrSO}_4} = 5,3 \cdot 10^{-7}$; $\text{ДР}_{\text{CaSO}_4} = 2,3 \cdot 10^{-5}$).

Виконання реакції. До 6-7 крапель розчину солі Стронцію добавляють 10 крапель гіпсової води, суміш кип'ятять упродовж 1-2 хв. і залишають на 5-6 хв. для охолодження. Спостерігають за появою білого дрібнокристалічного осаду.

29. Реакції Sr^{2+} -іонів з $(\text{NH}_4)_2\text{C}_2\text{O}_4$, $(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$ та Na_2HPO_4 .

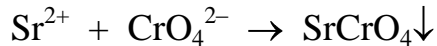
Sr^{2+} -іони можна виявити:

✓ реакцією з $(\text{NH}_4)_2\text{C}_2\text{O}_4$ – утворюється білий осад SrC_2O_4 , який погано розчиняється в ацетатній кислоті і легко в мінеральних кислотах;

- ✓ реакцією з $(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$ (реакцію проводять при додаванні амоній гідроксиду в такій же кількості, як і амоній карбонату) – утворюється білий осад SrCO_3 , який розчиняється в мінеральних кислотах, крім сульфатної, та в ацетатній кислоті;
- ✓ реакцією з Na_2HPO_4 – утворюється білий осад стронцій гідрогенфосфату, SrHPO_4 , який розчиняється в мінеральних та ацетатній кислотах.

30. Реакція з калій хроматом.

Калій хромат, K_2CrO_4 , утворює з концентрованими розчинами солей Стронцію жовтий осад SrCrO_4 , який розчиняються в ацетатній і мінеральних кислотах:

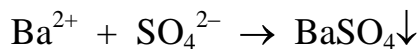


31. Забарвлення полум'я. За наявності солей Стронцію полум'я пальника забарвлюється у карміново-червоний колір.

Виконання реакції. Платинову дротину, попередньо прожарену у полум'ї пальника, занурюють спочатку в розчин хлоридної кислоти, потім змочують її досліджуванним розчином і вносять у безбарвне полум'я, спостерігають характерне забарвлення полум'я.

Реакції Ba^{2+} -іонів

32. Реакція з розбавленою сульфатною кислотою та розчинними сульфатами. Сульфат-іони утворюють з Ba^{2+} -іонами білий осад, який практично не розчиняється у воді розбавлених кислотах і лугах:



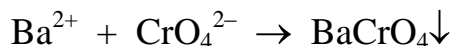
Чутливість реакції з сульфат-іонами 10 мкг.

Виявленню йонів Ba^{2+} заважають Ca^{2+} і Sr^{2+} -йони.

Виконання реакції. У пробірки вносять 2-3 краплі розчину солі Барію, додають стільки ж розбавленого розчину сульфатної кислоти і спостерігають випадання осаду.

33. Реакція з калій хроматом K_2CrO_4 або дихроматом $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$.

Солі хроматної кислоти утворюють з Ba^{2+} -іонами жовтий кристалічний осад BaCrO_4 , розчинний у мінеральних кислотах і не розчинний в ацетатній кислоті (на відміну від CaCrO_4 і SrCrO_4). $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ осаджує Ba^{2+} -іони також у вигляді BaCrO_4 :



☞ Реакція з $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ в присутності CH_3COONa специфічна для Ba^{2+} -іонів і дозволяє виявити його за наявності Ca^{2+} і Sr^{2+} -іонів, а також застосовується для відокремлення Ba^{2+} -іонів від Ca^{2+} та Sr^{2+} .

Виконання реакції. До 3-5 краплин досліджуваного розчину додають таку саму кількість краплин розчину $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ і старанно перемішують. Потім додають розчин CH_3COONa з $(\text{Cn}=2)$, поки оранжевий колір розчину над осадом не зміниться на жовтий. В присутності солей Барію випадає жовтий осад.

☞ При виявленні Ba^{2+} -іонів за допомогою K_2CrO_4 , щоб запобігти утворенню $SrCrO_4$, реакцію слід проводити в присутності ацетатної кислоти.

34. Реакції Ba^{2+} -іонів з $(NH_4)_2C_2O_4$, $(NH_4)_2CO_3$ та Na_2HPO_4 .

Ba^{2+} -іонів можна виявити:

- ✓ реакцією з $(NH_4)_2C_2O_4$ – утворюється білий осад BaC_2O_4 , який розчиняється в хлоридній і нітратній кислотах, а також в ацетатній кислоті при кип'ятінні;
- ✓ реакцією з $(NH_4)_2CO_3$ (реакцію проводять при додаванні амоній гідроксиду в такій же кількості, як і амоній карбонату) – утворюється білий осад $BaCO_3$, який розчиняється в мінеральних кислотах, крім сульфатної, та в ацетатній кислоті;
- ✓ реакцією з Na_2HPO_4 – утворюється білий осад стронцій гідрогенфосфату, $BaHPO_4$, який розчиняється в мінеральних та ацетатній кислотах.

35. Забарвлення полум'я. За наявності солей Барію полум'я пальника забарвлюється у жовто-зелений колір.

Виконання реакції. Летку сіль Барію на кінчику прожареної платинової дротини вносять у полум'я пальника і спостерігають характерне забарвлення полум'я. Якщо сіль Барію не летка (наприклад, барій сульфат), то її змочують концентрованою хлоридною кислотою, потім платиновою дротиною вносять невелику кількість змоченої речовини у безбарвне полум'я і спостерігають характерне забарвлення.

1.3.6 Систематичний хід аналізу суміші Ca^{2+} , Sr^{2+} , Ba^{2+} -іонів

☞ **Осадження катіонів у вигляді сульфатів.** У пробірку вносять 2-3 cm^3 досліджуваного розчину, 1 cm^3 етанолу і додають розчин H_2SO_4 ($C_m=1$) до припинення виділення осаду. Дають осаду відстоятися і перевіряють на повноту осадження – при додаванні до розчину над осадом кілька крапель сульфатної кислоти, розчин не повинен мутніти. Відокремлюють осад (**осад 1**, $CaSO_3$, $SrSO_3$, $BaSO_3$) від розчину центрифугуванням.

☞ **Перетворення сульфатів катіонів III групи на карбонати.** Сульфати катіонів III групи практично не розчинні в кислотах і лугах, тому їх переводять у карбонати. Для цього до отриманого осаду 1 додають розчин Na_2CO_3 нагрівають, рідину і після нагрівання зливають з осаду, додають знову до осаду розчин Na_2CO_3 і нагрівають. Цю операцію повторюють кілька разів. У результаті реакції утворюється осад (**осад 2**) карбонатів $CaCO_3$, $SrCO_3$, $BaCO_3$, який відокремлюють центрифугуванням.

☞ **Переводять осад 2 в розчин.** До отриманого осаду 2, додають велику кількість нагрітої ацетатної кислоти ($C_m=2$). Розчин (**розчин 1**) містить Ca^{2+} , Sr^{2+} , Ba^{2+} -іони, його досліджують далі.

☞ **Виявлення йонів Ba^{2+} .** До 2-3 крапель розчину 1 додають 3-4 краплі розчину K_2CrO_4 і нагрівають суміш до кипіння. В присутності йонів Барію утворюється жовтий осад або каламуть. При відсутності осаду у розчині 1

виявляють Стронцій (див. нижче). Якщо осад утворився, то з розчину 1 спочатку відокремлюють Барій.

☞ **Відокремлення Барію.** До всього розчину 1 додають краплями розчин $K_2Cr_2O_7$ ($S_n=2$), доти доки рідина над осадом не забарвиться в оранжевий колір, що свідчить про наявність надлишку реактиву. Суміш нагрівають до кипіння, осад, що утворився відокремлюють центрифугуванням і викидають. Розчин над осадом (**розчин 2**) досліджують на наявність Ca^{2+} і Sr^{2+} -іонів.

☞ **Виявлення Sr^{2+} -іонів.** До 3-4 крапель розчину 2 додають таку саму кількість насиченого розчину $CaSO_4$ і нагрівають. У присутності Sr^{2+} -іонів через певний час випадає осад або утворюється каламуть $SrSO_4$. Якщо каламуті немає, суміші дають постояти 10 хв. Тільки після цього можна робити висновки про відсутність йонів Стронцію. У такому разі приступають до виявлення у розчині 2 йонів Ca^{2+} .

☞ Якщо при додаванні гіпсової води каламуть утворилась відразу (без нагрівання), то це свідчить про неповне відокремлення йонів Барію. Тоді знову осаджують Ba^{2+} калій хроматом.

☞ **Відокремлення Sr^{2+} -іонів.** До розчину 2 додають надлишок розчину $(NH_4)_2SO_4$ і нагрівають протягом 5-10 хв., а потім центрифугують. При цьому Стронцій осаджується у вигляді $SrSO_4$, а Кальцій залишається в розчині (**розчин 3**).

☞ **Виявлення Ca^{2+} -іонів.** Частина розчину 3 підкислюють оцтовою кислотою і додають до нього розчин $(NH_4)_2C_2O_4$. Поява білого осаду свідчить про наявність Ca^{2+} -іонів у розчині. Ca^{2+} -іони можна виявити також за реакцією 23 з калій гексаціанофератом(II).

1.4 Висновок

1.5 Контрольні питання

1. Які існують класифікації катіонів на аналітичні групи та на чому вони базуються?
2. Складіть схему систематичного ходу аналізу NH_4^+ -катіона за наявності Ag^+ - і Ca^{2+} -іонів. Чи заважають Ag^+ - і Ca^{2+} -йони виявленню NH_4^+ -іонів реактивом Несслера? Да / Ні? Чому?
3. Складіть схему систематичного ходу аналізу K^+ -катіона за наявності Hg_2^{2+} - і Sr^{2+} -іонів. Яке значення рН повинен мати розчин при виявленні K^+ -іонів реактивом натрій гексанітрокобальтатом (III)? Чому?
4. Складіть схему систематичного ходу аналізу Na^+ -катіона за наявності Pb^{2+} - і Ca^{2+} -іонів. Чи заважають Pb^{2+} - і Ca^{2+} -іони виявленню Na^+ -катіона реакцією забарвлення полум'я пальника?
5. Складіть схему систематичного ходу аналізу NH_4^+ -катіона за наявності Pb^{2+} - і Ba^{2+} -іонів. Чи заважають дані катіони виявленню NH_4^+ -іонів при дії на суміш сильних лугів ($NaOH$, KOH)?
6. Складіть схему систематичного ходу аналізу Hg_2^{2+} -катіона за наявності K^+ - і Ba^{2+} -іонів. У вигляді яких солей: KCl і $BaCl_2$ чи KNO_3 і

$Ba(NO_3)_2$ потрібно взяти K^+ - і Ba^{2+} -катіони для аналізу цієї суміші? Чому?

7. Складіть схему систематичного ходу аналізу Ca^{2+} -катіона за наявності NH_4^+ - і Pb^{2+} -іонів. Чи заважають дані катіони виявленню Ca^{2+} -іонів при дії на суміш реактивом калій гексаціаноферата (II)?

Лабораторна робота № 2

Аналіз суміші катіонів I – III аналітичних груп

2.1 Мета: Визначити невідомі катіони I-III аналітичної групи у заданій суміші.

2.2 Короткі теоретичні відомості

Систематичний аналіз катіони I-III аналітичної групи полягає в тому, що складну суміш йонів спочатку розділяють за допомогою групових реактивів на кілька окремих груп. Потім розділяють йони на групи і виявляють їх у кожній групі в цілком певній послідовності. Розділення йонів на групи в систематичному ході аналізу застосовується тільки при виявленні катіонів.

2.3 Експериментальна частина

Обладнання та реактиви: відповідно до лабораторної роботи №1

Схема систематичного аналізу катіонів I-III аналітичних груп

| | |
|---|--|
| <p>☞ В окремій пробі досліджуваного розчину виявляють катіон NH_4^+ нагріванням з розчином NaOH (див. реакцію 1).</p> | |
| <p>☞ До 1,5 см³ розчину, який досліджують, додають такий самий об'єм розчину HCl з $C_H = 10,0$, центрифугують, відокремлюють осад (осад 1) від розчину (розчин 1) декантацією. Зберігають і розчин 1, і осад 1 для аналізу. Якщо при додаванні розчину HCl осад не випав, то можна зробити висновок, що катіонів Ag^+, Hg_2^{2+}, і, можливо йонів Pb^{2+} у досліджуваному розчині немає.</p> | |
| <p>☞ Осад 1 ($AgCl$, Hg_2Cl_2, $PbCl_2$) промивають 0,5% розчином HCl і аналізують відповідно до систематичного ходу аналізу катіонів II аналітичної групи, починаючи з операції відокремлення $PbCl_2$ (див. вище).</p> | <p>☞ Розчин 1 містить катіони Ba^{2+}, Sr^{2+}, Ca^{2+}, K^+, Na^+, NH_4^+ та залишки Pb^{2+}-іонів. До 2-3 см³ розчину 1 добавляють 1 см³ етанолу і сульфатну кислоту H_2SO_4 ($C_H=2$) до припинення утворення осаду (осад 2). Дають відстоятись і центрифугують, а потім декантують розчин над осадом в окрему пробірку (розчин 2).</p> |
| <p>☞ Осад 2 ($BaSO_4$, $SrSO_4$, $CaSO_4$, $PbSO_4$) обробляють гарячим 30% розчином CH_3COONH_4 (при цьому $PbSO_4$ розчиняється з утворенням $(NH_4)_2[Pb(CH_3COO)_4]$), а $BaSO_4$, $SrSO_4$, $CaSO_4$ залишаються в осаді (осад 3), в розчині над осадом містяться йони Pb^{2+}. Розчин відділяють від осаду декантацією і далі не аналізують.</p> | <p>☞ Розчин 2 містить K^+, Na^+, NH_4^+ та домішки Ca^{2+}, Ba^{2+} та Sr^{2+}. Спочатку від розчину 2 відокремлюють домішки Ca^{2+}, Ba^{2+} та Sr^{2+}. Для цього до всього розчину добавляють декілька крапель $(NH_4)_2SO_4$ і $(NH_4)_2C_2O_4$, нагрівають, центрифугують і відокремлюють осад від розчину (розчин 3) та викидають.</p> |

| | |
|---|---|
| <p>☞ Осад 3 BaSO₄, SrSO₄, CaSO₄ аналізують відповідно до систематичного ходу аналізу катіонів III аналітичної групи (див. вище), починаючи з операції перетворення сульфатів катіонів III групи на карбонати.</p> | <p>☞ Розчин 3 аналізують відповідно до систематичного ходу аналізу катіонів I аналітичної групи.</p> |
|---|---|

2.4 Висновок

Лабораторна робота № 3

Характерні реакції катіонів IV – VI аналітичних груп

3.1 Мета: Вивчити якісні реакції на катіони IV – VI аналітичних груп.

3.2 Короткі теоретичні відомості

До четвертої аналітичної групи належать йони Al³⁺, Cr³⁺, Zn²⁺, Sn²⁺, Sn (IV) As³⁺, As(V). Груповим реактивом на йони IV аналітичної групи є NaOH, який осаджує всі перелічені йони у вигляді гідроксидів з вираженими амфотерними властивостям, тобто розчинних у кислотах і надлишку лугу.

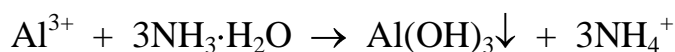
3.3 Експериментальна частина

Обладнання та реактиви: спиртівки, пробіркодержачі, пробірки звичайні і центрифужні, центрифуга, лакмусовий папір, алізарин, кобальт нітрат, перекис водню, хлороформний розчин дитизону, калій або амоній роданід, саліцилова кислота плюмбум (IV) оксид, концентрований розчин амоніаку, аргентум нітра, магnezон-I, реактив Чугаєва, цинк нітрат,

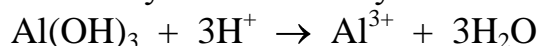
3.3.1 Якісні реакції катіонів IV аналітичної групи

Реакції Al³⁺-іонів

36. Реакція з амоній гідроксидом. Водний розчин амоній гідроксиду осаджує з розчинів солей Алюмінію білий амфотерний осад алюміній гідроксиду:

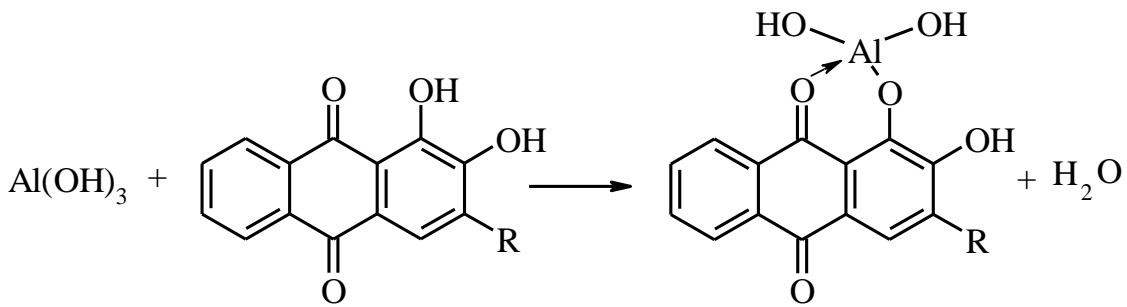


Осад розчиняється у кислотах і лугах:



Виконання реакції. У пробірку додають 3-4 краплі розчину солі Алюмінію і 5-6 крапель розчину амоній гідроксиду з C_H = 6,0, суміш нагрівають. Випадає білий осад. До однієї частини осаду додають розчин хлоридної кислоти до іншої – розчин лугу. Спостерігають розчинення осаду в обох випадках.

37. Реакція з алізарином. Алізарин з Al³⁺-іонами утворює комплексну сполуку Al(OH)₂[C₁₄O₃H₆(OH)] червоного кольору, яка не розчиняється в оцтовій кислоті. Ця сполука називається “алюмінієвим лаком”. Алізарин малорозчинний у воді, тому на практиці використовують алізариновий червоний – натрієву сіль 1,2-діоксіантрахінон-3 сульфокислоти:



де R= -SO₃Na

Заважають: Fe²⁺, Cu²⁺, Bi³⁺-іони (також утворюють забарвлені осад).

Виконання реакції. До 3-5 крапель розчину, що аналізують, додають розчин NaOH з C_H=2,0 до сильнолужної реакції. Якщо випадає осад (присутні Fe²⁺, Cu²⁺, Bi³⁺-іони), його відокремлюють центрифугуванням і до прозорого розчину додають 2-4 краплі 0,2 %-ного розчину алізарину (з'являється фіолетове забарвлення), потім додають краплями розчин CH₃COOH з C_H= 2 поки не зникне фіолетове забарвлення. При наявності алюмінію (залежно від його концентрації) розчин забарвлюється в червоний колір або випадає червоний осад.

Цю реакцію можна виконувати краплинним методом. Для цього на смужку фільтрувального паперу наносять 1 краплю розчину K₄[Fe(CN)₆] і в центрі утвореної плями вміщують 1 краплю досліджуваного розчину. При цьому усі катіони III і IV аналітичних груп, крім Al³⁺, осаджуються у вигляді гексаціанофератів і залишаються в центрі плями, тоді як Al³⁺-іони по капілярах переміщуються на периферію плями. Після цього обробляють пляму амоніаком (тримають папір над отвором склянки з концентрованим розчином амоніаку) і змочують зовнішню зону плями розчином алізарину. Потім знову обробляють пляму газоподібним амоніаком. Після цього папір висушують і зовнішню зону плями змочують розчином CH₃COOH з C_H=1. За наявності Al³⁺-іонів з'являється рожеве кільце (рисунок 3.2).

38. Реакція з кобальт(II) нітратом. Кобальт нітрат при прожарюванні з солями Алюмінію утворює кобальт алюмінат синього кольору, який називають «тенаровою синню»:

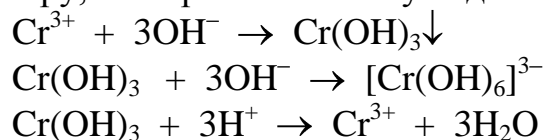


Виконання реакції. У фарфорову чашку вносять 3-4 краплі розчину солі Алюмінію, додають таку саму кількість розчину кобальт нітрату. Суміш випаровують і прожарюють до виділення газів. Спостерігають утворення кобальт алюмінату синього кольору.

Заважають: Zn²⁺-іони, утворюючи зелену сполуку.

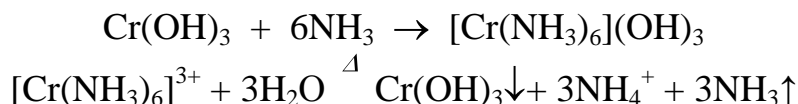
Реакції Cr³⁺-іонів

39. Реакція з лугами. Гідроксиди лужних металів осаджують Cr(OH)₃ сіро-зеленого кольору, який розчиняється у надлишку лугів і в кислотах:



Виконання реакції. До 4-5 крапель розчину солі Хрому(III) краплями додають розчин лугу до утворення осаду. Утворений осад ділять на дві частини і досліджують його розчинність у надлишку реактиву та в хлоридній кислоті.

40. Реакція з амоніаком. Розчини амоніаку осаджують $\text{Cr}(\text{OH})_3$, який не розчиняється у солях амонію, але трохи розчиняється у надлишку амоніаку з утворенням комплексного аміакату фіолетового кольору, який розкладається при кип'ятінні :



41. Окиснення Cr^{3+} до CrO_4^{2-} у лужному середовищі. Найчастіше Cr^{3+} окиснюють у лужному середовищі гідроген перекисом або натрій перекисом. Реакція відбувається за рівнянням:



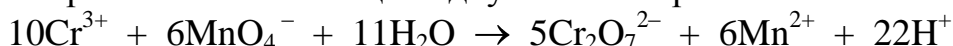
Виконання реакції. До 3-5 крапель досліджуваного розчину додають лугу $\text{C}_\text{H} = 2$ до розчинення осаду $\text{Cr}(\text{OH})_3$, 5-7 крапель 3% розчину H_2O_2 або кристалик Na_2O_2 . Суміш нагрівають. Розчин забарвлюється в жовтий колір.

Якщо після охолодження утворений розчин підкислити нітратною кислотою до появи оранжевого забарвлення, а потім додати 6-8 крапель діетилового етеру і 2-3 краплі 3% розчину H_2O_2 , то H_2O_2 окиснить хромат-іони до пероксиду CrO_5 синього кольору:



Шар етеру при струшуванні забарвлюється в синій колір.

42. Окиснення Cr^{3+} до $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$ у кислому середовищі. Найчастіше Cr^{3+} окиснюють у кислому середовищі калій перманганатом. Для проведення реакції використовують сульфатну або нітратну кислоти, бо хлоридна кислота окислюється перманганатом. Реакція відбувається за рівнянням:



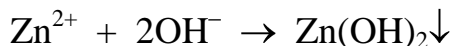
Виконання реакції. До 3-5 крапель досліджуваного розчину додають 3-5 крапель сульфатної кислоти з $\text{C}_\text{H} = 2$, 1 см³ розчину KMnO_4 з $\text{C}_\text{H} = 0,1$ і нагрівають суміш 4-5 хв. За наявності Cr^{3+} -іонів розчин забарвлюється в оранжевий колір. Після охолодження до суміші додають 2-3 краплі H_2O_2 , 0,5 см³ етеру або амілового спирту і збовтують. Шар етеру або амілового спирту забарвлюється в синій колір:

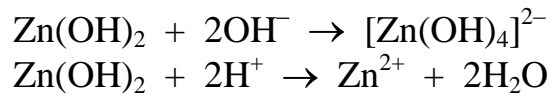


Реакція чутлива – 2,5 мкг і специфічна.

Реакції Zn^{2+} -іонів

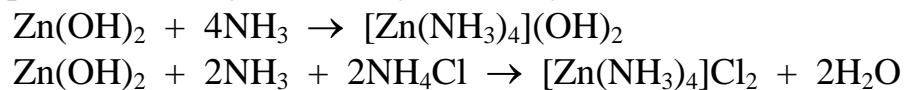
43. Реакція з лугами. Гідроксиди лужних металів осаджують із водних розчинів солей Цинку осад $\text{Zn}(\text{OH})_2$ білого кольору, розчинний у надлишку реактиву і кислотах:



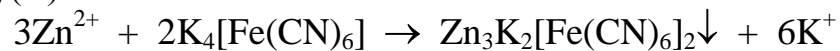


Виконання реакції. До 4-5 крапель розчину солі Цинку краплями додають розчин луку до утворення осаду. Утворений осад ділять на дві частини і досліджують його розчинність у надлишку реактиву та в хлоридній кислоті.

44. Реакція з амоніаком. Амоніак утворює з катіоном Zn^{2+} осад гідроксиду, який розчиняється у надлишку амоніаку, а також в солях амонію:



45. Реакція з жовтою кров'яною сіллю $\text{K}_4[\text{Fe(CN)}_6]$. Жовта кров'яна сіль за наявності солей Цинку утворює білий осад калій цинк гексаціаноферату(II):

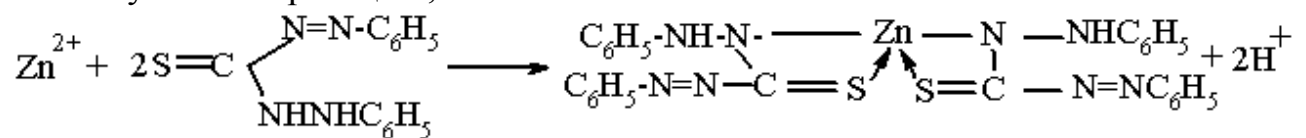


Реакція дозволяє відрізнити катіон Al^{3+} від Zn^{2+} , присутність іонів Cr^{3+} не впливає на перебіг реакції.

Виконання реакції. До 4-5 крапель розчину солі Цинку додають таку саму кількість реактиву $\text{K}_4[\text{Fe(CN)}_6]$, перемішують і нагрівають суміш до кипіння, при цьому утворюється білий осад, який не розчиняється в кислотах, але розчиняється в їдких лугах.

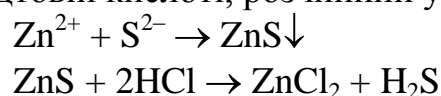
46. Реакція з дитизоном. При додаванні хлороформного розчину дитизону до водного розчину солі цинку ($\text{pH} > 7$) утворюється цинк дитизонат, який забарвлює хлороформний шар у червоний колір.

Чутливість реакції 0,025 мкг.



Виконання реакції. У пробірку вносять 4-5 крапель досліджуваного розчину, додають 1 см^3 ацетатного буфера (суміш рівних об'ємів розчинів ацетатної кислоти $\text{Cn} = 2$ і натрію ацетату $\text{Cn} = 2$), $1-2\text{ см}^3$ 10% розчину дитизону в хлороформі і збовтують суміш протягом 0,5-1 хв. Хлороформний шар забарвлюється в малиново-червоний колір. На відміну від аналогічних дитизонатів інших елементів, дитизонат цинку забарвлює в лужному середовищі не лише органічний шар хлороформу, а й водний шар.

47. Реакція з натрій сульфідом або амоній сульфідом. Натрій сульфід осаджує із водних розчинів солей цинку білий осад цинк сульфід, нерозчинний у оцтовій кислоті, розчинний у розведеній HCl :



Виконання реакції. До 4-5 крапель розчину солі Цинку краплями додають таку саму кількість розчину натрій сульфідом або амоній сульфідом

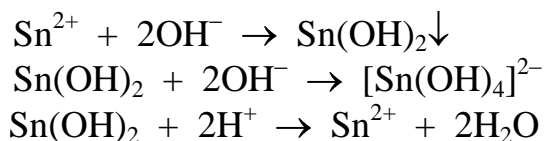
до утворення осаду. Утворений осад ділять на дві частини і досліджують його розчинність у хлоридній та ацетатній кислотах.

☞ ZnS на відміну від сульфідів Стануму та Арсену не утворює тіосолі при взаємодії з амоній полісульфідом та на відміну від сульфідів Арсену розчиняється у концентрованій хлоридній кислоті.

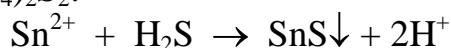
Реакції Sn²⁺-іонів

Станум утворює два ряди сполук, у яких має ступінь окиснення +2 і +4. Розчини солей станума незабарвлені (безкольорові).

48. Реакція з лугами. Гідроксиди лужних металів осаджують із розчинів солей Стануму(II) білий осад, розчинний у надлишку лугу і в кислотах:

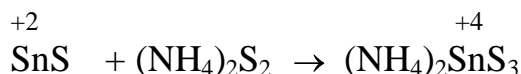


49. Реакція з H₂S. При пропусканні H₂S через розчини солей Стануму(II), які підкислені хлоридною кислотою з Cn = 2, утворюється темно-бурий осад SnS основного характеру, нерозчинний у лугах і сульфідах амонію та натрію, розчинний в (NH₄)₂S₂:

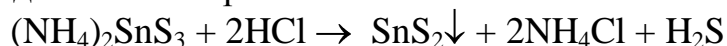


☞ SnS не розчиняється в розчинах сульфідів лужних металів і амонію, чим відрізняється від сульфідів Арсену.

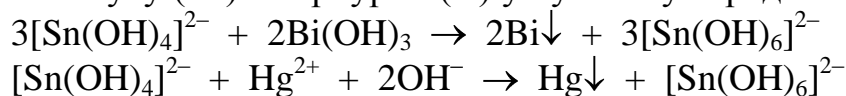
SnS легко окиснюється зокрема амоній полісульфідом, з утворенням тіосолей:



Тіосолі розкладаються мінеральними кислотами:



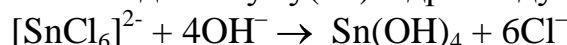
50. Реакції відновлення. Солі Стануму(II) – сильні відновники, відновлюють солі бісмуту (III) і меркурію (II) у лужному середовищі:



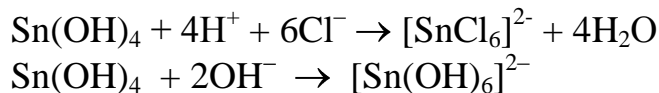
Утворюються чорні осади Bi і Hg.

Реакції Станума (IV) іонів

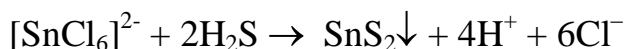
51. Реакція з їдкими лугами. Їдкі луги утворюють з йонами Стануму (IV) білий драглистий осад Стануму(IV) гідроксиду:



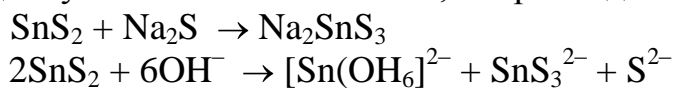
Осад розчиняється у концентрованій хлоридній кислоті та в надлишку лугу:



52. Реакція з H₂S. При пропусканні H₂S через розчини солей Стануму(IV), які підкислені хлоридною кислотою з C_H=2, утворюється осад SnS₂:



Осад розчиняється в концентрованій хлоридній кислоті, лугах, розчинах сульфідів і полісульфідів лужних металів і амонію, наприклад:



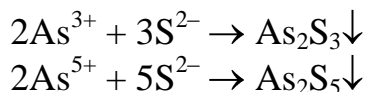
☞ На відміну від сульфідів Арсену, SnS₂ не розчиняється у (NH₄)₂CO₃.

53. Реакція з купфероном C₆H₅N(NO)ONH₄.

Реактив утворює з станум (IV) у кислому середовищі малорозчинний осад. За допомогою цього реактиву можна кількісно осадити і вилучити станум (IV) від більшості інших елементів.

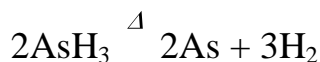
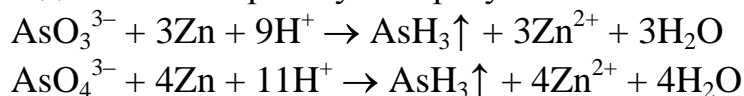
Реакції As(III) та As(V)

54. Реакція з сульфідами. У сильнокислому середовищі сільфідни при взаємодії з солями Арсену утворюють жовті осадни, сульфідни Арсену, які розчиняються в розчинах сульфідни лужних металів і амонію з утворенням тіосолей, а також у (NH₄)₂CO₃ та лугах, але не розчиняються у концентрованій хлоридній кислоті:



Виконання реакції. До 4-5 крапель розчину, що містить солі As(III) або As(V), додають 2-3 краплі розчину хлоридної кислоти (C_m=2) і пропускають у розчин сірководень. Спостерігають утворення жовтого осадну.

55. Реакція Марша. Атомарний водень, що утворюється при взаємодії цинку з сульфатною кислотою, відновлює сполуки As(III) та As(V) до арсину AsH₃. Утворений газ легко розкладається з утворенням миш'яку, який виявляють за допомогою аргентум нітрату:



Реакція високочутлива і дає змогу виявити навіть незначні кількості сполук Арсену.

Виконання реакції. У пробірку вносять 2-3 см³ сульфатної кислоти, додають кілька кусочків металічного цинку та 3-4 краплі досліджуваного розчину. У верхню частину пробірки вставляють ватний тампон, просочений розчином плюмбум ацетату (для того, щоб зв'язати можливі домішки сірководню). Отвір пробірки накривають фільтрувальним папером, змоченим розчином AgNO₃. За наявності в розчині сполук арсену на фільтрувальному папері з'являється бура або чорна пляма Ag₃AsO₃ або Ag₃AsO₄. Дослід проводять у витяжній шафі.

3.3.2 Систематичний аналіз суміші катіонів IV аналітичної групи

☞ **Дія групового реактиву.** До 2-3 см³ розчину, що містить катіони IV аналітичної групи, додають розчин луку (См=2) до повного розчинення гідроксидів і утворення гідросокомплексів Na[Al(OH)₄], Na₃[Cr(OH)₆], Na₂[Zn(OH)₄], Na₂[Sn(OH)₄], Na₂[Sn(OH)₆]. Додають такий самий об'єм H₂O₂ і нагрівають суміш на водяній бані до повного виділення газу. При цьому [Cr(OH)₆]³⁻ окиснюється до CrO₄²⁻, [Sn(OH)₄]²⁻ – до SnO₃²⁻, а йони As(III) та As(V) містяться у розчині у вигляді AsO₄²⁻.

☞ **Відокремлення катіонів Алюмінію.** До утвореного розчину додають при перемішуванні кристалічний NH₄Cl до появи запаху амоніаку і суміш нагрівають. Утворюється осад (**осад 1**) Al(OH)₃, який відокремлюють центрифугуванням від розчину (**розчин 1**).

☞ **Виявлення катіонів Алюмінію.** Осад 1 розчиняють у концентрованому розчині амоніаку і виявляють катіон Al³⁺ реакцією 37 (з алізарином).

☞ **Виявлення йонів Хрому.** Розчин 1 може містити CrO₄²⁻, [Zn(NH₃)₄]²⁺, SnO₃²⁻ та AsO₄²⁻-іони. Якщо розчин 1 забарвлений у жовтий колір, це вказує на наявність у ньому йонів CrO₄²⁻. У сумнівному випадку виконують контрольну реакцію. Для цього в пробірку вносять 5 крапель розбавленого розчину сульфатної кислоти, 2-3 краплі H₂O₂, приблизно 1 см³ етеру і 3-4 краплі розчину 1. Суміш ретельно перемішують. Забарвлення верхнього шару в синій колір підтверджує наявність у досліджуваному розчині йонів CrO₄²⁻.

☞ **Виявлення йонів Арсену.** У окремій пробі розчину 1 виявляють Арсен реакцією 55(реакція Марша).

☞ **Виявлення йонів Цинку та Стануму.** До розчину 1 краплями додають хлоридну кислоту до утворення осаду, а потім далі до його розчинення. Відбирають дві окремі проби. В одній пробі виявляють катіони Цинку реакцією 46 з дитизоном, в іншій – Станум реакцією 53 з купфероном.

3.3.3 Якісні реакції на катіони V аналітичної групи

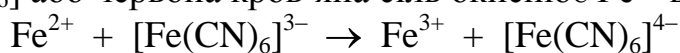
До п'ятої аналітичної групи входять катіони Fe²⁺, Fe³⁺, Mg²⁺, Bi³⁺, Mn²⁺, Sb³⁺, Sb (V). Розглянемо якісні реакції тільки перших чотирьох катіонів, що продиктовано потребами досліджень в контрольно-аналітичних та біохімічних лабораторіях. Груповим реактивом на йони V аналітичної групи є сильні основи (NaOH, KOH), які осаджують всі перелічені йони у вигляді гідроксидів добре розчинних в кислотах, але нерозчинні у воді, амоніаку і лугах.

Реакції Fe²⁺-іонів

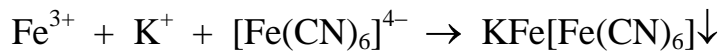
56. Реакція з калій гексаціанофератом(III) K₃[Fe(CN)₆]

☞ **Реакція специфічна на йон Fe²⁺.**

K₃[Fe(CN)₆] або червона кров'яна сіль окиснює Fe²⁺ в Fe³⁺:



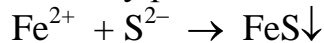
Fe³⁺-іони, які утворюються при цьому, взаємодіють з аніоном гексаціаноферату(II):



Сполука $\text{KFe}[\text{Fe}(\text{CN})_6]$ носить тривіальну назву «турнбулева синь». Реакція проводиться у кислому середовищі ($\text{pH}=2,0$). Чутливість реакції – 0,05 мкг.

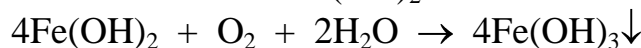
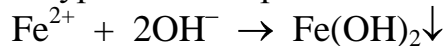
Виконання реакції. У пробірку додають 2-3 краплі розчину солі Феруму(II), 2-3 краплі 2н. хлоридної кислоти (для призупинення гідролізу) і 2-3 краплі розчину $\text{K}_3[\text{Fe}(\text{CN})_6]$. Миттєво утворюється осад «турнбулевої сині».

57. Реакція з амоній сульфідом. Амоній сульфід утворює з Fe^{2+} -іонами чорний осад, розчинний у розведених мінеральних кислотах:



Виконання реакції. До 3-4 крапель солі Феруму(II) добавляють 2-3 краплі розчину реактиву. Приливають невелику кількість 2н. хлоридної кислоти і спостерігають розчинення осаду.

58. Реакція з лугами. Гідроксиди лужних металів осаджують зелений осад $\text{Fe}(\text{OH})_2$, який буріє на повітрі:



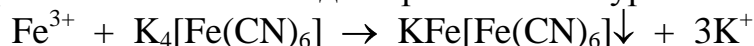
Виконання реакції. До 3-4 крапель солі Феруму(II) додають таку саму кількість 2н. розчину натрій гідроксиду. Частина отриманого осаду відливають в іншу пробірку і спостерігають за зміною забарвлення. До другої частини осаду додають 2н. хлоридної кислоти і спостерігають його розчинення.

Реакції Fe^{3+} -іонів

59. Реакція з калій гексаціанофератом(II) $\text{K}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6]$.

☞ Реакція специфічна на йон Fe^{3+} .

Калій гексаціаноферат(II) або жовта кров'яна сіль у слабкокислому середовищі утворює темно-синій осад «берлінської лазурі»:



Реакція специфічна і чутлива (0,05 мкг); гранична концентрація – $1:1 \cdot 10^6$; граничне розведення – 1000000.

Виконання реакції. На смужку фільтрувального паперу нанесіть краплину досліджуваного розчину, краплину розчину HCl ($\text{Cн}=2$) і краплину розчину $\text{K}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6]$. В присутності солей Феруму(III) утворюється синя пляма.

60. Реакція з тіоціанатом NH_4SCN (KSCN).

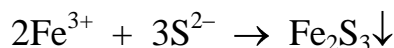
☞ Реакція специфічна на йон Fe^{3+} .

Калій (амоній) тіоціанат (роданід) при взаємодії з йонами Fe^{3+} у кислому середовищі утворює ряд розчинних комплексів забарвлених у криваво-червоного колір. Склад комплексу, що утворюється, непостійний, залежить від концентрації Fe^{3+} і роданід-іонів, може коливатися від $[\text{Fe}(\text{SCN})]^{2+}$ до $[\text{Fe}(\text{SCN})_6]^{3-}$.

Чутливість реакції – 0,25 мкг. Заважають: PO_4^{3-} , AsO_4^{3-} , F^- , NO_2^- -іони.

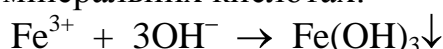
Виконання реакції. Додайте у пробірку 3-4 краплі розчину солі Fe^{3+} і 2-3 краплі 2н. хлоридної кислоти і 3-5 крапель розчину NH_4SCN (KSCN). З'являється криваво-червоне забарвлення (рисунок 3.6).

61. Реакція з амоній сульфідом. Амоній сульфід осаджує із розчинів солей Fe^{3+} осад чорного кольору, розчинний у мінеральних кислотах:

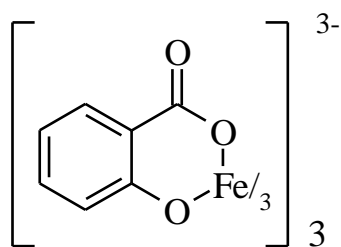


Виконання реакції. До 3-4 крапель розчину солі Fe^{3+} додають 2-3 краплі розчину амоній сульфиду. Приливають трохи хлоридної кислоти і спостерігають розчинення осаду.

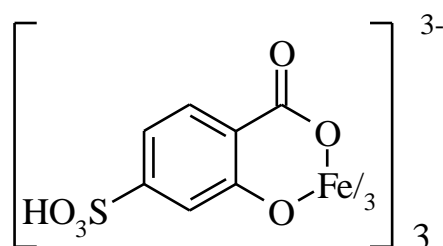
62. Реакція з лугами. Гідроксиди лужних металів осаджують із розчинів солей Fe^{3+} бурий осад, нерозчинний за звичайних умов у надлишку реагенту, але добре розчинний в мінеральних кислотах:



63. Реакція з саліциловою кислотою. Сульфосаліцилова кислота у кислому середовищі і саліцилова кислота за наявності амоніаку утворюють з Fe^{3+} -іонами комплекси червоно-фіолетового і жовтого кольору відповідно:



Ферум (III) саліцилат



Ферум (III) сульфосаліцилат

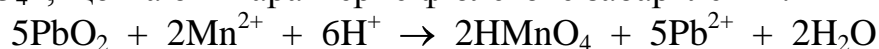
Чутливість реакції 5-10 мкг.

Виконання реакції. До 2-3 крапель солі Феруму(III) додають кілька крапель розчину амоній гідроксиду і стільки ж розчину саліцилової кислоти. Якщо реактивом є сульфосаліцилова кислота, то попередньо до розчину додають 2-3 краплі 2н. хлоридної кислоти. Спостерігають забарвлення розчину відповідно в жовтий або червоний колір.

Реакції Mn^{2+} -іонів

64. Реакція з сильним окисником PbO_2 або Pb_3O_4 .

У результаті дії сильних окисників катіони Mn^{2+} перетворюються на аніони MnO_4^- , що мають характерне фіолетове забарвлення:



Реакція характерна, дозволяє виявити Mn^{2+} при наявності деяких інших катіонів. Заважають відновники (хлориди, броміди, йодиди).

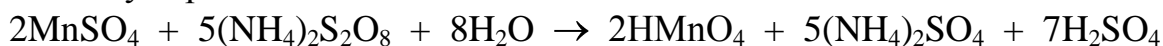
☝ У досліджуваному розчині повинна бути незначна кількість Mn^{2+} , інакше утвориться бурий осад.

Виконання реакції. У пробірку вміщують трохи PbO_2 або Pb_3O_4 і доливають 1 cm^3 концентрованої нітратної кислоти. Суміш обережно нагрівають до кипіння, весь час обережно струшуючи пробірку. Додають у пробірку 1-2 краплі досліджуваного розчину (не треба брати для виконання реакції розчин манган хлориду) і знову нагрівають до кипіння. Після охолодження додають 5-7 крапель дистильованої води і центрифугують. Забарвлення рідини над осадом у малиново-червоний колір свідчить про наявність Мангану.

☞ Замість PbO_2 можна використати сильний окисник $KMnO_4$ при цьому у присутності йонів Mn^{2+} утвориться бурий осад оксиду MnO_2 .

65. Реакція з сильним окисником $(NH_4)_2S_2O_8$.

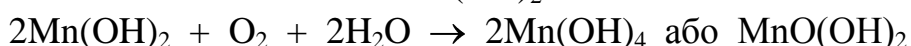
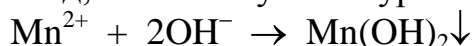
Амоній пероксодисульфат $(NH_4)_2S_2O_8$ окиснює Mn^{2+} -іон у MnO_4^- -іон у кислому середовищі:



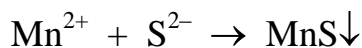
Виконання реакції. У пробірку вміщують 2-3 кристалики $(NH_4)_2S_2O_8$ додають 0,5 cm^3 нітратної кислоти ($C_n=2$) і 2-3 краплі розчину $AgNO_3$ ($C_n=0,1$). Суміш обережно нагрівають (не кип'ячать), у гарячий розчин занурюють скляну паличку змочену досліджуваним розчином і нагрівають пробірку до $50^{\circ}C$ протягом 1-2 хв. Забарвлення розчину у малиново-червоний колір свідчить про наявність Мангану.

☝ У досліджуваному розчині повинна бути незначна кількість Mn^{2+} , інакше утвориться чорний осад. Не слід добавляти багато каталізатора $AgNO_3$, бо утворюється перекис аргентуму, який забарвлює розчин у жовтий колір.

66. Реакція з лугами. Гідроксиди лужних металів осаджують із розчинів солей Mn^{2+} білий осад, який поступово буріє на повітрі:



67. Реакція з амоній сульфідом. Амоній сульфід осаджує із розчину солей Mn^{2+} осад тілесного кольору, який розчиняється у розведених мінеральних кислотах:



68. Реакція за М.О.Тананаєвим. $[Ag(NH_3)_2]OH$ у лужному середовищі окислює йон Mn^{2+} до MnO_2 , відновлюючись при цьому до металічного срібла:

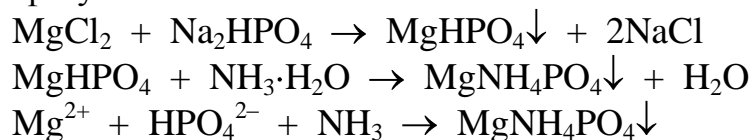


Виконання реакції. На фільтрувальний папір поміщають 1 краплю розчину $[Ag(NH_3)_2]OH$, декілька крапель лугу і 1 краплю розчину, який досліджують. При наявності Mn^{2+} -іонів з'являється чорно-бура пляма. Аміакат срібла частково відновлюється на фільтрувальному папері і утворює темну пляму. Тому при виявленні мангану поряд з випробуванням досліджуваного розчину проводять паралельний дослід і обидві плями порівнюють. У

присутності Мангану пляма досліджуваного розчину забарвлюється інтенсивніше, ніж пляма паралельного дослідіду.

Реакції Mg^{2+} -іонів

69. Реакція з Na_2HPO_4 . Натрій гідрогенфосфат за наявності амоній гідроксиду і амоній хлориду утворює з йонами Магнію білий кристалічний осад магній-амоній фосфату:

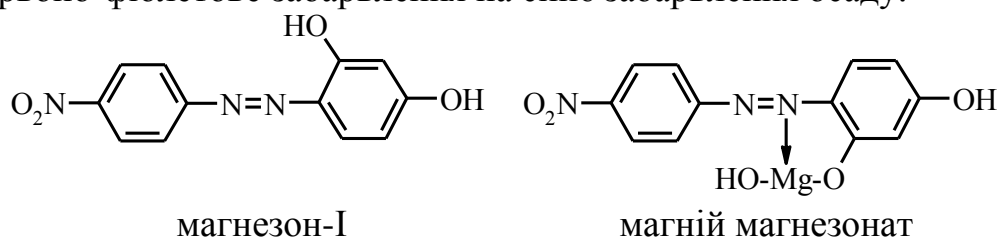


Сіль амоній хлориду додають для того, щоб при дії амоніаку запобігти утворенню малорозчинного осаду $Mg(OH)_2$.

Заважають Li^+ , Ca^{2+} , Sr^{2+} , Ba^{2+} і інші катіони, які утворюють нерозчинні фосфати. Чутливість – 10 мкг.

Виконання реакції. У пробірку вносять по 2-3 краплі розчинів солі Магнію і NH_4OH та 2-3 краплі розчину NH_4Cl до повного розчинення осаду $Mg(OH)_2$. До суміші додають при перемішуванні Na_2HPO_4 . Випадає білий кристалічний осад, який розчиняється в оцтовій та мінеральних кислотах.

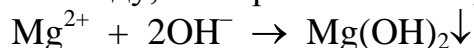
70. Реакція з магнезоном-І. Магнезон-І (п-нітробензеназорезорцин) здатний у лужному середовищі адсорбуватися на осаді $Mg(OH)_2$, змінюючи при цьому червоно-фіолетове забарвлення на синє забарвлення осаду:



Заважають: Ni^{2+} , Cd^{2+} , Co^{2+} і ін. Чутливість – 0,5 мкг.

Виконання реакції. На краплинну фарфорову з заглибинами пластинку наносять в одну з заглибин краплину розчину солі Магнію і додають 1-2 краплини лужного розчину магнезону-І. Стільки ж реактиву наносять поряд у другу заглибину пластинки. Залежно від кількості йонів Магнію у досліджуваному розчині розчин стає синім або випадає синій осад. Це особливо видно, якщо порівняти колір досліджуваного розчину з червоним або червоно-фіолетовим кольором самого реактиву в другій заглибині пластинки.

71. Реакція з лугами. Їдкі луги при відсутності солей амонію осаджують Mg^{2+} у вигляді аморфного осаду, який розчиняється у кислотах і солях амонію:



72. Реакція з о-Оксихіноліном. о-Оксихінолін C_9H_6NOH в аміачному середовищі з йонами Mg^{2+} утворює зеленувато-жовтий кристалічний осад внутрішньо комплексної сполуки магній оксохінолінату $Mg(C_9H_6NO)_2 \cdot 2H_2O$.

Чутливість реакції – 0,25 мкг. Заважають йони Ca^{2+} , Sr^{2+} , Ba^{2+} , з якими реактив також утворює забарвлені комплекси.

Виконання реакції. До 3-5 крапель досліджуваного розчину добавляють краплинами розчин амоніаку до появи слабого запаху, нагрівають розчин до кипіння і добавляють до нього краплинами 5% спиртовий розчин о-Оксихіноліну. У присутності Магнію випадає зеленувато-жовтий кристалічний осад.

3.3.4 Систематичний аналіз суміші Fe^{2+} , Fe^{3+} , Mn^{2+} , Mg^{2+} -іонів

☞ **Попередні випробування.** В окремих пробах досліджуваного розчину виявляють катіони Fe^{2+} реакцією 56 з червоною кров'яною сіллю і Fe^{3+} -реакціями 59 з жовтою кров'яною сіллю та 60 з амоній (калій) тіаціанатом. Оскільки їх виявленню не заважають інші йони V групи.

☞ **Осадження катіонів V групи.** До 2-3 см³ досліджуваного розчину додають розчин NaOH до появи лужної реакції, потім ще 5-6 крапель лугу для створення його надлишку. Щоб окиснити йони Fe^{3+} , Mn^{2+} , добавляють 5-6 крапель H_2O_2 , перемішують і нагрівають суміш на водяній бані до припинення виділення газу. Осад (**осад 1**), який містить $\text{Fe}(\text{OH})_3$, MnO_2 , $\text{Mg}(\text{OH})_2$ відокремлюють центрифугуванням.

☞ **Відокремлення та виявлення іонів Mg^{2+} .** До осаду 1 добавляють 5-6 крапель розчину NH_4Cl (Сн=6) і суміш перемішують. Магній гідроксид при цьому переходить у розчин (**розчин 1**), який відокремлюють центрифугуванням від осаду (**осад 2**), $\text{Fe}(\text{OH})_3$, $\text{MnO}(\text{OH})_2$. У розчині 1 виявляють йони Mg^{2+} реакціями 69 з натрій гідроген фосфатом та 70 з магнезоном I.

☞ **Відокремлення та виявлення іонів Mn^{2+} .** Осад 2 розчиняють при нагріванні у нітратній (але не хлоридній) кислоті з Сн=2, додавши 2-3 краплі розчину NaNO_3 , і виявляють йон Мангану.

3.3.5 Якісні реакції на катіони VI аналітичної групи

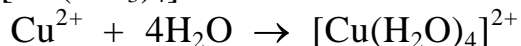
Шоста аналітична група включає катіони Cu^{2+} , Hg^{2+} , Co^{2+} , Ni^{2+} , Cd^{2+} . Груповим реактивом на катіони цієї аналітичної групи є розчин амоніаку NH_4OH або $\text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$, який осаджує ці катіони у вигляді відповідних гідроксидів (крім Hg^{2+} , гідроксиди якого нестійкі), розчинних у надлишку реактиву.

Реакції Cu^{2+} -іонів

73. Реакція з амоніаком. Розчин амоніаку осаджує з розчинів солей Купруму(II) осад основних солей блакитно-зеленого кольору, який розчиняється у надлишку реактиву з утворенням комплексної сполуки, що має волошкове забарвлення:



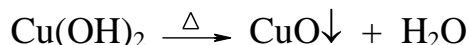
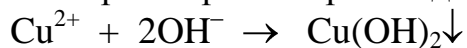
Тетраамінкупрум(II)-іон руйнується кислотами, внаслідок чого синє забарвлення переходить в блакитне:



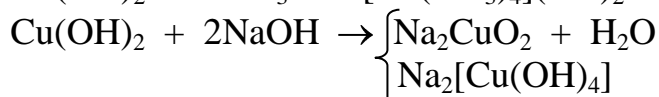
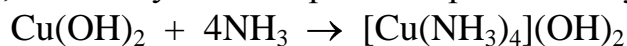
Заважають: Ni^{2+} , Co^{2+} .

Виконання реакції. До 3-4 крапель розчину солі Купруму(II) додають 2-3 краплі розчину амоніаку, випадає блакитно-зелений осад, який розчиняється у надлишку реактиву і змінює забарвлення на волошкове (рисунок 3.7).

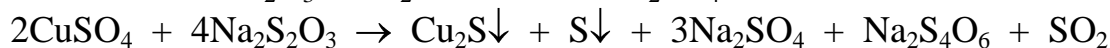
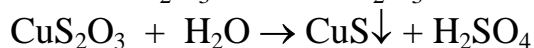
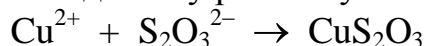
74. Реакція з лугами. Їдкі луги осаджують із водних розчинів солей Cu^{2+} блакитний осад, який при нагріванні розкладається з утворенням чорного осаду CuO :



$\text{Cu}(\text{OH})_2$ розчиняється у розчинах амоніаку і в органічних кислотах (винна, лимонна), а також у концентрованих розчинах лугів:



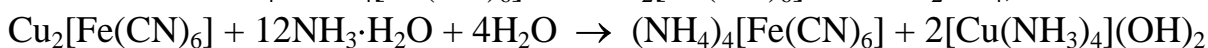
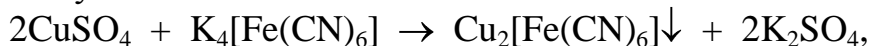
75. Реакція з натрій тіосульфатом. Натрій тіосульфат $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ осаджує чорний осад CuS при еквівалентному співвідношенні реагуючих речовин або осад Cu_2S і сірки за надлишку реактиву в кислому середовищі:



Реакція дозволяє вилучити Cu^{2+} -іон від Hg^{2+} -іонів (HgS нерозчинний в HNO_3).

Виконання реакції. До 2-3 крапель розчину солі Купруму(II) додають такий самий об'єм розбавленої сульфатної кислоти і вносять на кінчику шпателя кілька крупинок реактиву. Суміш перемішують і нагрівають. Спостерігають утворення темно-бурого осаду купрум(I) сульфід.

76. Реакція з жовтою кров'яною сіллю, $\text{K}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6]$. $\text{K}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6]$ утворює з йонами Cu^{2+} червоно-бурій осад купрум гексаціаноферату(II), який не розчиняється у розведених кислотах, розчиняється у концентрованому розчині амоніаку:



Виконання реакції. До кількох крапель розчину солі Cu^{2+} додають таку саму кількість реактиву, перемішують і спостерігають утворення осаду. Перевіряють розчинність осаду у кислотах та концентрованому амоніаку.

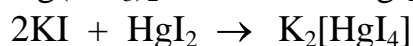
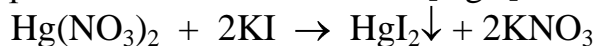
Реакції Hg^{2+} -іонів

77. Реакція з амоніаком. Розчин амоніаку осаджує із розчинів солей $\text{Hg}(\text{II})$ білий осад $[\text{HgNH}_2]^+$, який розчиняється у надлишку реактиву з утворенням незабарвленої комплексної сполуки:



Виконання реакції. До 3-4 крапель розчину солі Hg(II) додають такий самий об'єм розчину амоній гідроксиду. Спостерігають утворення білого осаду.

78. Реакція з KI. Калій йодид утворює з йонами Hg²⁺ оранжево-червоний осад гідраргірум (II) йодиду, який розчиняється у надлишку реактиву з утворенням безбарвної комплексної солі K₂[HgI₄]:

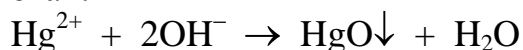


Заважають: Cu²⁺, Ag⁺, Pb²⁺, Bi³⁺-іони.

Виконання реакції. Додайте у пробірку 5 крапель розчину солі Меркурію і таку саму кількість розчину KI. Випадає оранжево-червоний осад, розчинний у надлишку реактиву.

За наявності усіх катіонів Hg²⁺-іони виявляють на фільтрувальному папері краплинним методом: на папір наносять краплю розчину калій йодиду, краплю розчину, який досліджують, утворюється червона пляма HgI₂, яка залишається у центрі плями, при додаванні надлишку реактиву.

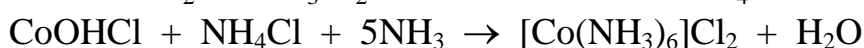
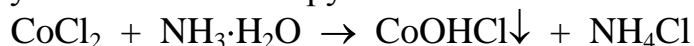
79. Реакція з лугами. Їдкі луги осаджують із розчинів солей Hg²⁺ жовтий осад HgO (оскільки гідроксиду цього елемента не існує), розчинний у мінеральних кислотах:



☞ Також дивись реакцію відновлення (реакція 50 зі станум(II) хлоридом).

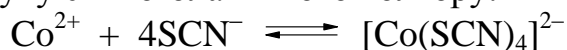
Реакції Co²⁺-іонів

80. Реакція з амоніаком. Розчин амоніаку осаджує із розчинів солей Co²⁺ синій осад основної солі, розчинний у надлишку реактиву з утворенням комплексної сполуки жовтого кольору:



Виконання реакції. До 3-4 крапель розчину солі Кобальту(II) додають такий самий об'єм розчину амоній гідроксиду. Спостерігають утворення синього осаду, який розчиняється у надлишку реактиву.

81. Реакція з NH₄SCN. Амоній тіоціанат утворює з йонами Кобальт(II) комплексну сполуку синьо-блакитного кольору:



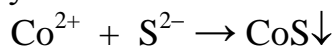
Чутливість реакції 0,5 мкг. Заважають: Cu²⁺, Fe²⁺, Bi³⁺-іони.

Виконання реакції. У пробірку наливають 2-3 краплі розчину солі Co²⁺, добавляють 2-3 кристалики сухої солі або 3-5 крапель насиченого розчину NH₄SCN (або KSCN) і 6-10 краплин амілового спирту і етеру (ефіру) (1:1), суміш збовтують, верхній шар забарвлюється у синій колір.

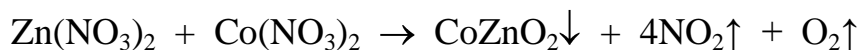
За наявності усіх катіонів Co²⁺-іони виявляють на фільтрувальному папері: наносять на папір краплю розчину NH₄SCN, краплю розчину, який досліджують, витримують папір у парі NH₃ і підсушують. За наявності Co²⁺-іонів периферична частина плями набуває синього забарвлення.

82. Реакція з розчинними сульфідами. Сульфіди осаджують CoS чорного кольору. Свіжоосаджений CoS, розчиняється у мінеральних кислотах,

але при стоянні він переходить у сульфід іншої модифікації, який розчиняється в кислотах лише в присутності окиснювачів:



83. Реакція з цинк нітратом. Після спалювання шматочка фільтрувального паперу, змоченого розчином цинку і кобальт (II) нітратів, одержується попіл зеленого забарвлення (“зелень Рінмана”):

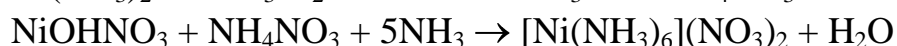
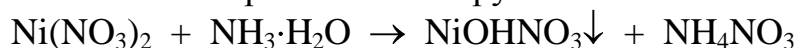


Заважають йони Алюмінію, утворюють кобальт алюмінат синього кольору.

Виконання реакції. У фарфорову чашку вносять 3-4 краплі розчину солі Кобальту, додають таку саму кількість розчину цинк нітрату. Суміш випаровують і прожарюють до виділення газів. Спостерігають утворення кобальт цинкату зеленого кольору.

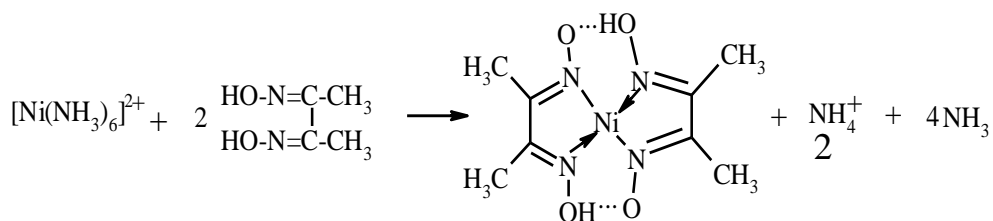
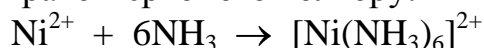
Реакції Ni^{2+} -іонів

84. Реакція з амоніаком. Розчин амоніаку осаджує із розчинів солей Ni^{2+} зелений осад основної солі, розчинний у надлишку реактиву з утворенням комплексної солі синьо-червоного кольору:



Виконання реакції. До 3-4 крапель розчину солі Ніколу(II) додають такий самий об’єм розчину амоній гідроксиду. Спостерігають утворення зеленого осаду, який розчиняється у надлишку реактиву, колір розчину при цьому змінюється від зеленого до червоно-синього.

85. Реакція з реактивом Чугасва (діацетилдіоксимом). Діацетилдіоксим в розчині амоній гідроксиду утворює з йонами Ніколу(II) комплексну сполуку яскраво-червоного кольору:



Чутливість реакції 0,16 мкг, гранична концентрація $-1:3 \cdot 10^5$, граничне розведення – 300000.

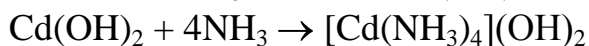
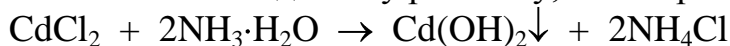
Виконання реакції. Додають у пробірку 1 краплю розчину солі Ni^{2+} , 3-6 крапель концентрованого розчину амоніаку і 1-2 краплі спиртового розчину діацетилдіоксиму. Утворюється комплексна сполука яскраво-червоного кольору.

Реакцію можна проводити на папері краплинним методом. Для цього на смужку фільтрувального паперу наносять краплю солі Ніколу(II), добавляють 2

краплі концентрованого розчину амоній гідроксиду і краплю реактиву Чугаєва, Спостерігають появу на папері червоної плями.

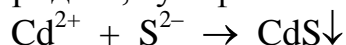
Реакції Cd^{2+} -іонів

86. Реакція з амоніаком. Розчин амоніаку, взятий у еквівалентній кількості, осаджує з розчинів солей Cd^{2+} білий осад кадмій гідроксиду, який розчиняється в кислотах і надлишку реактиву, але не розчиняється в лугах:



Виконання реакції. До 3-4 крапель розчину солі Кадмію додають такий самий об'єм розчину амоній гідроксиду. Спостерігають утворення білого осаду, який розчиняється у надлишку реактиву.

87. Реакція з розчинними сульфідами або сірководнем. Сульфіди та сірководень осаджують Cd^{2+} -іони з кислого розчину у вигляді осаду CdS жовтого або оранжевого кольору нерозчинний у лугах, він розчиняється тільки в мінеральних кислотах – хлоридній, сульфатній та нітратній:



Виконання реакції. До 3-4 крапель розчину солі Кадмію додають такий самий об'єм сірководневої води або до розчину солі, підкисленого хлоридною кислотою, додають розчин Na_2S . Спостерігають утворення осаду CdS . Досліджують розчинність у лугах та кислотах.

88. Реакція з дитизоном. Дитизон при взаємодії з йонами Кадмію утворює хелатну сполуку (див. реакцію Цинку з дитизоном) червоного кольору, яка добре екстрагується хлороформом. Чутливість реакції 0,5 мкг.

Виконання реакції. До 2-3 крапель розчину солі Кадмію додають кілька крапель дитизону і 0,5 см³ хлороформу або тетрахлоретану. Суміш перемішують і спостерігають забарвлення верхнього шару рідини у червоний колір.

3.3.6 Систематичний аналіз суміші Cu^{2+} , Hg^{2+} , Ni^{2+} , Co^{2+} , Cd^{2+} -іонів

☞ **Розділення катіонів шостої групи.** До 2-3 см³ досліджуваного розчину, що містить катіонів VI аналітичної групи, додають концентрований розчин амоніаку до лужної реакції, перемішують, нагрівають 2-3 хв. При цьому катіони Купруму, Ніколу і Кадмію залишаються в розчині (**розчин 1**) у вигляді комплексних аміакатів, а в осаді (**осад 1**) містяться $\text{Co}(\text{OH})\text{Cl}$, HgNH_2Cl . Осад 1 відокрамлиють центрифугуванням від розчину

☞ **Аналіз розчину 1.** Якщо розчин 1 має характерне волошкове забарвлення, це вказує на наявність у ньому йонів Купруму(II), що додатково перевіряють. Для цього розчин 1 (містить $[\text{Cu}(\text{NH}_3)_4]^{2+}$, $[\text{Cd}(\text{NH}_3)_4]^{2+}$, $[\text{Ni}(\text{NH}_3)_4]^{2+}$) нейтралізують розчином сульфатної кислоти з $C_{\text{H}} = 2,0$ до кислої реакції, додають кристали $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ і нагрівають. Випадає осад (**осад 2**, Cu_2S). Осад 2 розчиняють у розчині HNO_3 з $C_{\text{H}} = 2$ при нагріванні і виявляють Cu^{2+} -іони реакцією з жовтою кров'яною сіллю (реакція 76). У розчині 1 (містить солі CdSO_4 та

NiSO₄) виявляють йони Кадмію реакцією 87 з сульфідами та йони Ніколу(II) – реакцією 85 з реактивом Чугаєва.

☞ **Аналіз осаду 1.** До осаду 1 (HgNH₂Cl, CoOHCl) додають розчин сульфатної кислоти з C_H = 2 і перемішують, при цьому CoOHCl розчиняється (**розчин 2**), а HgNH₂Cl залишається в осаді (**осад 3**). У розчині 2 виявляють йони Кобальту(II) реакцією 81 з тіоціанатом. Осад 3 розчиняють у нітратній кислоті і виявляють йони Hg²⁺ реакцією 78 з калій йодидом або 50 із станум(II) хлоридом.

☞ Катіони шостої аналітичної групи в їх суміші, можна виявити дробним методом. Виявлення катіонів Cu²⁺ проводять в окремій пробі реакцією 73 з амоніаком або 76 з жовтою кров'яною сіллю. Hg²⁺-іони виявляють в окремій пробі реакцією 78 з калій йодидом, або реакцією 50 із станум(II) хлоридом. Кадмій виявляють за реакцією 88 з дитизоном. Кобальт(II) реакцією 81 з амоній тіоціанатом. Нікол(II) – реакцією 85 з реактивом Чугаєва.

3.4 Висновок

3.5 Контрольні питання

1. Складіть схему систематичного ходу аналізу Al³⁺-катіона за наявності Fe²⁺- і Cd²⁺-іонів. Чи заважають дані катіони виявленню Al³⁺-катіона реактивом алізарином? Так / Ні? Чому?
2. Складіть схему систематичного ходу аналізу Cr³⁺-катіона за наявності Bi³⁺- і Co²⁺-іонів. За допомогою якої специфічної реакції можна виявити Cr₂O₇²⁻-аніон? Напишіть рівняння реакцій, за допомогою яких можна здійснити такі перетворення: Cr³⁺ → Cr₂O₇²⁻ → CrO₅.
3. Складіть схему систематичного ходу аналізу Zn²⁺-катіона за наявності Fe²⁺- і Co²⁺-іонів. Чи заважають дані катіони виявленню Zn²⁺-катіона реакцією з K₄[Fe(CN)₆]?
4. Складіть схему систематичного ходу аналізу Fe³⁺-катіона за наявності Al³⁺- і Ni²⁺-іонів. Чи заважають дані катіони виявленню Fe³⁺-катіона реакцією з NH₄SCN (KSCN)?
5. Складіть схему систематичного ходу аналізу Cd²⁺-катіона за наявності Zn²⁺- і Fe³⁺-іонів. Яким чином можна вилучити осад CdS від осаду, що містить ZnS і Fe₂S₃?
6. Складіть схему систематичного ходу аналізу Mn²⁺-катіона за наявності Al³⁺- і Co²⁺-іонів. За допомогою якої реакції можна виявити Mn²⁺-катіони за наявності усіх інших катіонів?
7. Складіть схему систематичного ходу аналізу Ni²⁺-катіона за наявності Zn²⁺- і Mn²⁺-іонів. Чи заважають дані катіони виявленню Ni²⁺-іонів реактивом Чугаєва? Яка чутливість цієї реакції?
8. Складіть схему систематичного ходу аналізу Cu²⁺-катіона за наявності Sn²⁺- і Mn²⁺-іонів. Чи заважають дані катіони виявленню Cu²⁺-іонів реакцією з Na₂S₂O₃ (надлишком)?
9. Складіть схему систематичного ходу аналізу Mg²⁺-катіона за наявності

Al^{3+} - і Hg^{2+} -іонів. Чому у даному випадку неможливо виявити Mg^{2+} -іони за допомогою реактиву Na_2HPO_4 ?

10. Складіть схему систематичного ходу аналізу Cd^{2+} -катіона за наявності Cr^{3+} - і Mn^{2+} -іонів. Яким чином можна вилучити осад CdS від осаду, що містить Cr_2S_3 і MnS ?

Лабораторна робота № 4

Аналіз суміші катіонів IV – VI аналітичних груп

4.1 Мета: Визначити невідомі катіони IV – VI аналітичної групи у заданій суміші.

4.2 Короткі теоретичні відомості

Систематичний аналіз катіони IV – VI аналітичної групи полягає в тому, що складну суміш йонів спочатку розділяють за допомогою групових реактивів на кілька окремих груп. Потім розділяють йони на групи і виявляють їх у кожній групі в цілком певній послідовності. Розділення йонів на групи в систематичному ході аналізу застосовується тільки при виявленні катіонів.

4.3 Експериментальна частина

Обладнання та реактиви: відповідно до лабораторної роботи №3

Систематичний хід аналізу суміші катіонів IV-VI аналітичних груп

| | |
|---|---|
| <p>☞ В окремих пробах досліджуваного розчину виявляють катіони Fe^{2+} реакцією 56 з червоною кров'яною сіллю і Fe^{3+} – реакціями 59 з жовтою кров'яною сіллю та 60 з амоній (калій) тіаціанатом. Оскільки їх виявленню не заважають інші йони.</p> | |
| <p>☞ До 2-3 см³ розчину, що містить суміші катіонів IV-VI аналітичних груп, додають розчин луку (См=2) до сильнолужної реакції (рН=10-12), потім додають такий самий об'єм H_2O_2 і нагрівають суміш на водяній бані до повного виділення газу. Осад (осад 1) відділяють від розчину (розчин 1) центрифугуванням.</p> | |
| <p>☞ Осад 1 містить сполуки катіонів V і VI аналітичних груп. Його розчиняють в HNO_3 при нагріванні, додають розчин аміаку до появи запаху і кілька кристалів NH_4Cl і перемішують, і відділяють осад (осад 2) від розчину (розчин 2) центрифугуванням.</p> | <p>☞ Розчин 1 містить $Na[Al(OH)_4]$, $Na_3[Cr(OH)_6]$, $Na_2[Zn(OH)_4]$, $Na_2[Sn(OH)_4]$, $Na_2[Sn(OH)_6]$, AsO_3^{3-} та AsO_4^{2-} -іони. Розчин 1 аналізують відповідно до систематичного ходу аналізу катіонів IV аналітичної групи починаючи з відокремлення йонів Алюмінію (див. вище).</p> |
| <p>☞ Осад 2 містить гідроксиди катіонів V аналітичної групи. Його аналізують відповідно до</p> | <p>☞ Розчин 2 містить катіони VI аналітичної групи у вигляді аміакатів та Mg^{2+} -іони. У окремій пробі розчину 2</p> |

| | |
|--|--|
| <p>систематичного аналізу катіонів V аналітичної групи (див. вище), починаючи з відокремлення та виявлення йонів Mg^{2+}.</p> | <p>виявляють йони Mg^{2+} реакціями 69 з натрій гідрогенфосфатом та 70 з магнезоном I. Після цього розчин 2 нагрівають 2-3 хв. при цьому Cu^{2+}, Ni^{2+}, Cd^{2+} залишаються в розчині у вигляді $[Cu(NH_3)_4]^{2+}$, $[Cd(NH_3)_4]^{2+}$, $[Ni(NH_3)_4]^{2+}$, а в осаді містяться $Co(OH)Cl$, $HgNH_2Cl$. Осад відокремлюють центрифугуванням від розчину. Далі аналіз виконують відповідно до систематичного ходу аналізу катіонів VI аналітичної групи (див. вище), починаючи з етапу «аналіз розчину 1».</p> |
|--|--|

4.4 Висновок

Лабораторна робота № 5

Характерні реакції аніонів I – III аналітичних груп

5.1 Мета: Вивчити якісні реакції на аніони I – III аналітичних груп.

5.2 Короткі теоретичні відомості

В основу класифікації аніонів покладена різна розчинність солей Барію і Аргентуму. Усі аніони можна поділити на три аналітичні групи (таблиця 5.1).

Групові реактиви використовуються не для вилучення групи аніонів, а для того, щоб зробити висновок: чи варто далі проводити реакції для виявлення кожного з аніонів даної групи.

Таблиця 5.1– Класифікація аніонів

| Група | Аніони | Груповий реактив | Характеристика груп |
|-------|---|--|---|
| I | SO_4^{2-} , CO_3^{2-} , SO_3^{2-} , PO_4^{3-} , $\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$, $\text{B}_4\text{O}_7^{2-}$, CrO_4^{2-} , $\text{C}_2\text{O}_4^{2-}$, F^- , $\text{Si}_2\text{O}_3^{2-}$ та ін. | BaCl_2 у нейтральному або слабколужному розчині | Солі Барію не розчинні у воді |
| II | Cl^- , Br^- , I^- , S^{2-} та ін. | AgNO_3 за наявності розведеної HNO_3 | Солі Аргентуму не розчинні у воді і розведеної HNO_3 |
| III | NO_3^- , NO_2^- , CH_3COO^- | Групового реактиву немає | Солі Барію і Аргентуму розчинні у воді |

5.3 Експериментальна частина

Обладнання та реактиви: спиртівки, пробіркотримачі, пробірки звичайні і центрифужні, центрифуга, лакмусовий папір, родізонат, магнезіальна суміш, аргентум (I) нітрат, молібденова рідина, плюмбум (IV) оксид, концентрований розчин амоніаку, дифеніламін, реактив Грісса, оксалатна кислота.

5.3.1. Якісні реакції аніонів I аналітичної групи

Груповий реактив на аніони I аналітичної групи барій хлорид BaCl_2 у нейтральному або слабколужному середовищі. При взаємодії аніонів першої аналітичної групи з катіонами Барію в розчинах утворюються осадки солей Барію, які розчинні в кислотах, крім BaSO_4 . Серед розчинних солей першої аналітичної групи лише хромат-іони CrO_4^{2-} забарвлюють розчин у жовтий колір.

Солі Аргентуму аніонів першої групи малорозчинні у воді, крім аргентум сульфату, однак, на відміну від солей Аргентуму аніонів другої групи, вони добре розчинні в нітратній кислоті.

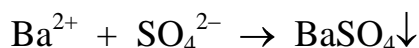
Першу групу аніонів у свою чергу можна поділити на три підгрупи. До першої підгрупи відносяться аніони, солі Барію яких погано розчиняються в мінеральних кислотах і воді. До цієї підгрупи належить лише сульфат-іон SO_4^{2-} .

Друга підгрупа I групи аніонів характеризується тим, що їх солі Барію погано розчиняються в оцтовій кислоті і воді, але добре розчиняються в мінеральних кислотах. Сюди відносяться SO_3^{2-} , CrO_4^{2-} , $\text{C}_2\text{O}_4^{2-}$, F^- .

Третя підгрупа включає решту аніонів. Солі Барію цих аніонів погано розчиняються у воді, але добре розчиняються в оцтовій і мінеральних кислотах.

Виявлення SO_4^{2-} -іонів

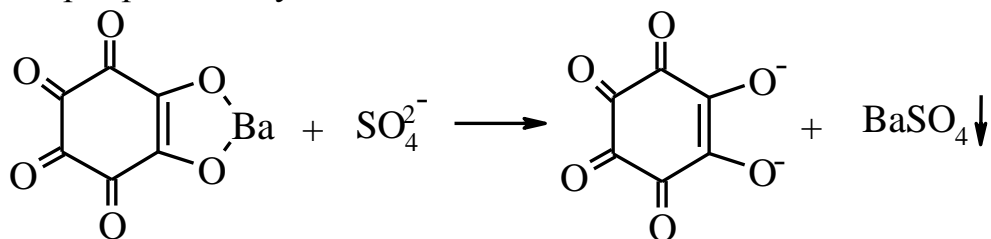
1. Реакція з солями Барію. З солями барію сульфати утворюють білий кристалічний осад, який не розчиняється у воді, кислотах і лугах:



Чутливість реакції підвищується при додаванні 1 краплі розчину KMnO_4 при цьому осад BaSO_4 набуває фіолетового забарвлення.

Виконання реакції. До 2-4 крапель натрій сульфату додають 2-3 краплі розчину барій хлориду. Спостерігають випадання білого осаду.

2. Реакція з барій родізонатом. SO_4^{2-} -іони знебарвлюють червоний розчин барій родізонату:

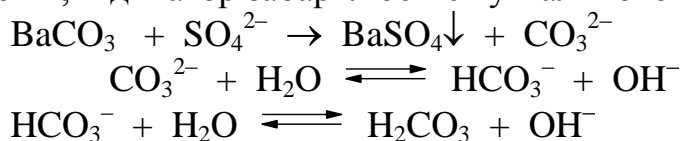


Чутливість реакції 5 мкг.

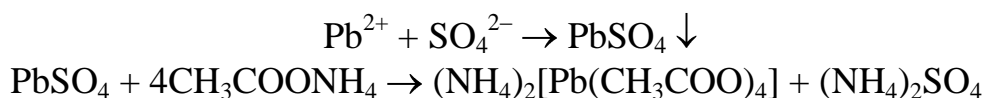
Виконання реакції. На шматочок фільтрувального паперу наносять краплю розчину барій дихлориду BaCl_2 і краплю розчину натрій родізонату або родізонової кислоти. Утворюється червона пляма барій родізонату. Пляму змочують розчином, який досліджують (1-2 краплі). За наявності сульфат-іонів SO_4^{2-} забарвлення миттєво зникає.

3. Реакція з BaCO_3 .

Виконання реакції. 2-3 краплі розчину, що аналізують, з нейтральною реакцією ($\text{pH} = 7$) і 2-3 краплі суспензії BaCO_3 (х.ч.) випаровують у тиглі на водяній бані, сухий залишок змочують 1 краплею розчину фенолфталеїну. За наявності SO_4^{2-} -іонів, індикатор забарвлюється у малиново-червоний колір:



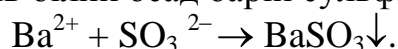
4. Реакція з плюмбум(II) нітратом. Плюмбум (II) нітрат з SO_4^{2-} -іонами утворює білий кристалічний осад, практично нерозчинний у воді та кислотах, добре розчинний в амоній ацетаті, завдяки утворенню стійкого ацетатного комплексу:



Виконання реакції. До 2-3 крапель розчину натрій сульфату додають 2-3 краплі розчину плюмбум(II) нітрату. Спостерігають утворення білого осаду.

Реакції сульфит-іонів SO_3^{2-}

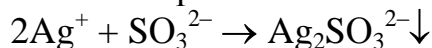
5. Реакція з груповим реактивом BaCl_2 . Барій хлорид осаджує з нейтральних розчинів сульфитів білий осад барій сульфіту:



Осад розчиняється в розбавлених хлоридній і нітратній кислотах.

Виконання реакції. До 4 крапель натрій сульфіту додають 4 краплі розчину барій хлориду. Спостерігають випадання білого осаду. Перевіряють розчинення осаду в кислотах. Якщо осад розчиняється в кислотах не повністю, це пояснюється наявністю в осаді домішок барій сульфату, оскільки сульфит часто буває забруднений.

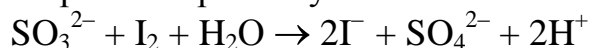
6. Реакція з аргентум нітратом AgNO_3 . Аргентум нітрат осаджує з нейтральних розчинів сульфитів білий кристалічний осад аргентум сульфіту:



Осад розчиняється в розбавленій нітратній кислоті і розчині амоніаку. У надлишку розчину сульфитів лужних металів осад також розчиняється завдяки утворенню комплексної сполуки.

Виконання реакції. До 5 крапель розчину натрій сульфіту додають 6 крапель розчину аргентум нітрату. Розчин з осадом ділять на три частини і перевіряють розчинення осаду в розбавленій нітратній кислоті, розчині амоніаку і надлишку натрій сульфіту.

7. Реакція з розчином йоду I_2 . Внаслідок окиснення сульфит-іонів SO_3^{2-} йодом відбувається знебарвлення розчину:



Реакцію з розчинами сульфитів потрібно проводити в слабкокислотному середовищі, оскільки в лужному розчині йод знебарвлюється і без сульфит-іонів за рівнянням:

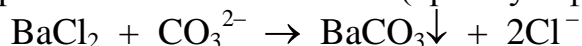


Реакція дуже чутлива.

Виконання реакції. До 3 крапель водного розчину йоду додають 1 краплю розбавленої хлоридної кислоти і по одній 1 краплі додають розчин натрій сульфіту. Спостерігають поступове знебарвлення розчину йоду.

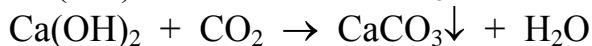
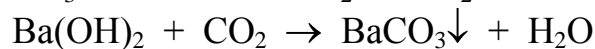
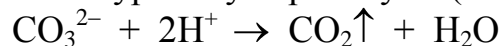
Виявлення CO_3^{2-} -іонів

8. Реакція з барій дихлоридом. Барій дихлорид утворює з CO_3^{2-} -іонами білий осад, який розчиняється в кислотах (крім сульфатної кислоти):

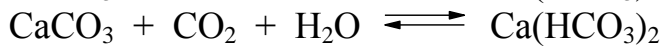
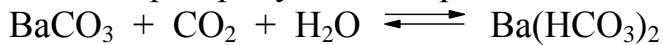


Виконання реакції. До 5 крапель розчину натрій карбонату додають 2-3 краплі розчину барій дихлориду і спостерігають розчинення осаду в кислотах з одночасним виділенням бульбашок газу.

9. Реакція з кислотами. Карбонати лужних металів добре розчиняються у воді, решта карбонатів – погано. Усі карбонати розчиняються у мінеральних і оцтовій кислотах з виділенням CO_2 , який можна виявити за допомогою газовідвідної трубки зануреної у баритову $\text{Ba}(\text{OH})_2$ або вапняну $\text{Ca}(\text{OH})_2$ воду:



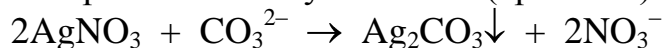
Осад розчиняється при пропусканні через нього надлишку CO_2 :



Заважають SO_3^{2-} -іони

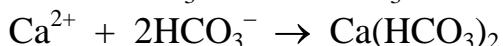
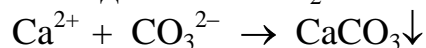
Виконання реакції. У пробірку до 10 крапель розчину натрій карбонату додають 10 крапель розчину хлоридної кислоти, $C_M=2$. Спостерігають бурхливе виділення газу. Пробірку закривають корком з газовідвідною трубкою, кінець якої занурюють у іншу пробірку з баритовою або вапняною водою. Спостерігають помутніння вапняної (баритової) води.

10. Реакція з аргентум (I) нітратом. Аргентум (I) нітрат утворює з CO_3^{2-} -іонами білий осад, який розчиняється у кислотах (крім HCl):

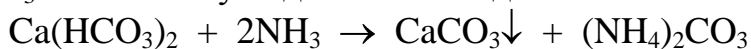


Виконання реакції. До 5 крапель розчину натрій карбонату додають 5 крапель розчину аргентум нітрату. Отриманий осад розділяють у дві пробірки і випробовують на розчинення в розбавленій нітратній кислоті та розчині амоніаку.

☝ Для виявлення HCO_3^- -іонів за наявності CO_3^{2-} -іонів до досліджуваного розчину додають надлишок CaCl_2 :

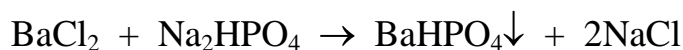


Осад CaCO_3 вилучають і до центрифугату додають розчин аміаку. За наявності HCO_3^- -іонів знову виділяється осад:



Виявлення PO_4^{3-} -іонів

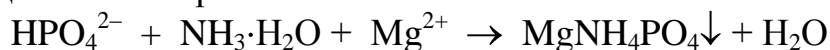
11. Реакція з барій дихлоридом. Барій дихлорид утворює з фосфат-іонами білий осад, який розчиняється у кислотах (крім сульфатної кислоти):



З лужних розчинів виділяється білий осад $\text{Ba}_3(\text{PO}_4)_2$.

Виконання реакції. До 4 крапель розчину натрій фосфату добавляють 4 краплі барій хлориду. Перевіряють розчинність осаду в кислотах.

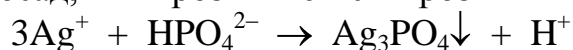
12. Реакція з магнезіальною сумішшю. Магнезіальна суміш ($\text{MgCl}_2 + \text{NH}_4\text{Cl} + \text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$) з аніоном PO_4^{3-} утворює білий кристалічний осад, який розчиняється в оцтовій і мінеральних кислотах:



Ця реакція характерна для фосфат-іонів.

Виконання реакції. До 3 крапель розчину магній хлориду добавляють 2 краплі розчину амоніаку ($\text{Cm}=2$), 4 краплі розчину амоній хлориду і 2 краплі розчину натрій гідрофосфату. Спостерігають випадання білого осаду. Перевіряють розчинення утвореного осаду в кислотах.

13. Реакція з аргентум (I) нітратом. Аргентум (I) нітрат з PO_4^{3-} -іонами утворює жовтий осад, який розчиняється в розчині HNO_3 і у розчині аміаку:



Виконання реакції. До 4 крапель розчину натрію гідрофосфату або натрію фосфату добавляють 4 краплі розчину аргентуму нітрату. Спостерігають випадання жовтого осаду і перевіряють розчинення його в HNO_3 і NH_4OH .

14. Реакція з молібденовою рідиною. Молібденова рідина (розчин амоній молібдату $(\text{NH}_4)_2\text{MoO}_4$ і амоній нітрату NH_4NO_3 у нітратній кислоті) осаджує фосфат-іони у вигляді жовтого кристалічного осаду амоній-фосформолібдату:



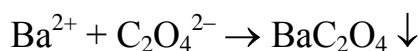
Осад розчиняється в розчинах лугів і амоніаку. Крім того, він розчиняється в надлишку фосфату лужного металу, тому реактив потрібно брати в надлишку. Йони SO_3^{2-} та інші відновники перешкоджають реакції.

Реакція дуже чутлива і характерна для фосфат-іонів.

Виконання реакції. До 1-2 крапель розчину фосфату добавляють 8-10 крапель молібденової рідини і суміш трохи підігрівають (до 40-60 °C). Через деякий час випадає жовтий осад, що свідчить про наявність фосфат-іонів.

Реакції оксалат-іонів $\text{C}_2\text{O}_4^{2-}$

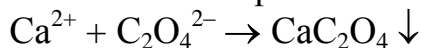
15. Реакція з BaCl_2 . Барій хлорид утворює з аніонами $\text{C}_2\text{O}_4^{2-}$ білий осад барій оксалату:



Осад розчиняється в хлоридній і нітратній кислотах, а в ацетатній – лише при нагріванні.

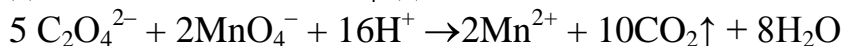
Виконання реакції. У пробірку вносять 5 крапель розчину оксалату і стільки ж реактиву. Отриманий білий осад розділяють у дві пробірки і перевіряють розчинність осаду в кислотах.

16. Реакція з кальцій хлоридом CaCl_2 . Кальцій хлорид утворює з оксалат-іонами білий дрібнокристалічний осад, який розчиняється в мінеральних кислотах і не розчиняється в ацетатній кислоті:



Виконання реакції. До 3-4 крапель розчину амоній оксалату додають 4 краплі реактиву. Спостерігають випадання білого осаду і перевіряють розчинність його в хлоридній кислоті.

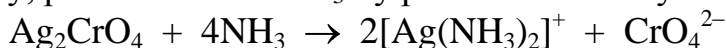
17. Реакція з калій перманганатом KMnO_4 . При нагріванні калій перманганату з амоній або калій оксалатом чи оксалатною кислотою в середовищі сульфатної кислоти спостерігається знебарвлення розчину внаслідок відновлення йонів MnO_4^- до Mn^{2+} :



Виконання реакції. До 4 крапель розчину амоній або калій оксалату чи оксалатної кислоти додають 5 крапель сульфатної кислоти і суміш нагрівають до 70-80 °С. До отриманого гарячого розчину додають краплями розчин калій перманганату і спостерігають його знебарвлення.

Виявлення CrO_4^{2-} -іонів

18. Реакція з йонами Ag^+ , Ba^{2+} та Pb^{2+} . З йонами Ag^+ , Ba^{2+} та Pb^{2+} хромат-іон CrO_4^{2-} утворюють важкорозчинні сполуки: Ag_2CrO_4 – цеглисто-червоного кольору, розчинний в HNO_3 і у розчині амоніаку:



BaCrO_4 – жовтий осад, розчинний в HNO_3 , PbCrO_4 – жовтий осад, розчинний в HNO_3 і в розчинах їдких лугів:

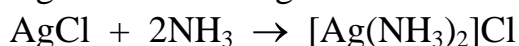
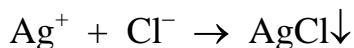


5.3.2 Якісні реакції аніонів II аналітичної групи

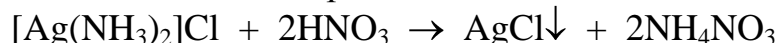
До другої групи аніонів належать йони, що утворюють з йонами Аргентуму солі, які погано розчинні у воді й нітратній кислоті: хлорид-, йодид-, бромід-, сульфід- та ін. Груповим реактивом на аніони II групи є нітрат Аргентуму у середовищі нітратної кислоти. Хлорид Барію не осаджує аніони II групи. Солі аніонів II групи з катіонами I групи безбарвні.

Виявлення Cl^- -іонів

19. Реакція з аргентум (I) нітратом. Аргентум (I) нітрат утворює з Cl^- іонами сироподібний білий осад, розчинний у розчині аміаку, нерозчинний у розведених кислотах:



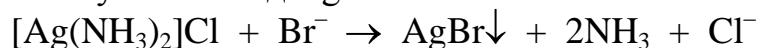
При дії HNO_3 комплексний іон розкладається:



☞ AgCl розчиняється у розчинах $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ і $(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$, на відміну від аргентум броміду і йодиду AgBr і AgI , з утворенням дуже стійких комплексів: $[\text{Ag}(\text{S}_2\text{O}_3)_2]^{3-}$ і $[\text{Ag}(\text{NH}_3)_2]\text{Cl}$.

Виконання реакції. До 2 крапель розчину натрій хлориду добавляють 2 краплі розчину аргентум нітрату. До утвореного білого осаду добавляють концентрований розчин амоніаку до повного розчинення осаду. Отриманий розчин підкислюють концентрованою нітратною кислотою і спостерігають випадання білого осаду.

☞ Виявлення Cl^- -іонів за наявності Br^- і I^- -іонів. На відміну від AgCl ($\text{ДР} = 1,56 \cdot 10^{-10}$), AgI практично нерозчинний у розчині аміаку ($\text{ДР} = 1,5 \cdot 10^{-16}$), а AgBr ($\text{ДР} = 7,7 \cdot 10^{-13}$) розчиняється у розчині аміаку і заважає виявленню Cl^- -іонів аргентум (I) нітратом. Щоб зменшити розчинність AgBr , осад AgCl , AgBr , AgI обробляють 12 %-ним розчином $(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$, при цьому AgCl перейде в розчин у вигляді $[\text{Ag}(\text{NH}_3)_2]\text{Cl}$. Після вилучення осаду в центрифугаті (фільтраті) виявляють Cl^- -іони розчином KBr . За наявності Cl^- -іонів випадає жовтуватий осад AgBr :



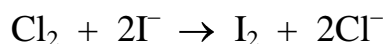
20. Реакції з сильними окисниками. Під дією сильних окисників типу MnO_2 , KMnO_4 , PbO_2 у кислому середовищі Cl^- -іони окиснюються до вільного хлору:



або



Cl_2 виявляють за запахом або посинінням йод-крохмального паперу:



Заважають: Br^- , I^- -іони.

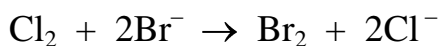
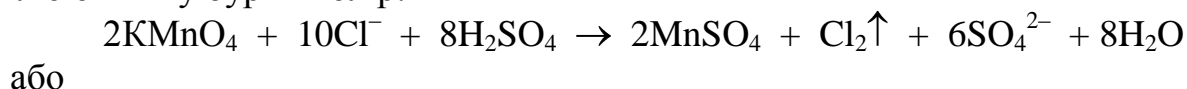
Виконання реакції. До суміші, що містить 4-5 крапель калій хлориду і 2-3 краплі розбавленої сульфатної кислоти, добавляють кілька крапель розчину KMnO_4 . Реакційну суміш нагрівають і спостерігають знебарвлення розчину.

Виявлення Br^- -іонів

21. Реакція з аргентум (I) нітратом. Аргентум (I) нітрат осаджує жовтуватий осад AgBr , нерозчинний в HNO_3 , розчинний в концентрованих розчинах NH_3 , $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ та KCN з утворенням $[\text{Ag}(\text{NH}_3)_2]\text{Br}$, $\text{Na}_3[\text{Ag}(\text{S}_2\text{O}_3)_2]$, $\text{K}[\text{Ag}(\text{CN})_2]$ відповідно.

Виконання реакції. До 4 крапель натрій броміду добавляють стільки ж аргентум нітрату. Розчин з осадом ділять на дві частини, до однієї добавляють розчин натрій тіосульфату, а до другої – концентрований розчин амоніаку і порівнюють розчинення осаду AgBr в обох пробірках.

22. Реакції з сильними окисниками. Окисники типу KMnO_4 , MnO_2 , NaClO , хлорна вода у кислому середовищі окиснюють Br^- -іони до вільного броду, який добре екстрагується CCl_4 , CHCl_3 , CS_2 або етером (ефіром), забарвлюючи їх у бурий колір:

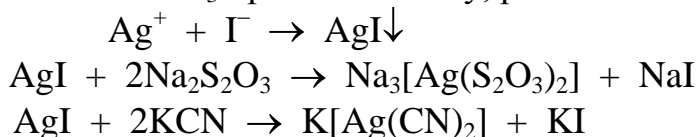


Виконання реакції. До 3-4 крапель натрій броміду додають 2-3 краплі розчину сульфатної кислоти і 2-3 краплі калій перманганату. Пробірку нагрівають і спостерігають зникнення рожевого забарвлення калій перманганату. Потім у пробірку наливають $0,5 \text{ см}^3$ органічного розчинника, пробірку енергійно струшують і спостерігають забарвлення шару органічного розчинника в жовтий колір.

Заважають: I^- -іони.

Виявлення I^- -іонів

23. Реакція з аргентум (I) нітратом. Аргентум (I) нітрат осаджує жовтий осад AgI , нерозчинний в HNO_3 і розчинний в аміаку, розчинний в $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ і KCN :



Виконання реакції. До 2 крапель калій йодиду додають стільки ж аргентум нітрату. Спостерігають випадання світло-жовтого осаду і перевіряють його розчинення в розчині натрій тіосульфату

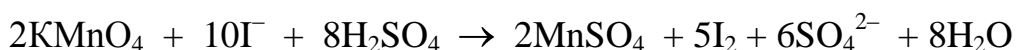
24. Реакція з плюмбум(II) нітратом або ацетатом. Солі Pb^{2+} осаджують жовтий осад PbI_2 :



Осад розчиняється у гарячій воді і випадає при охолодженні у вигляді золотистих пластівців.

Виконання реакції. До 3 крапель розчину калій йодиду додають 2-3 краплі розчину солі Плюмбуму(II). До утвореного жовтого осаду додають 1 см^3 води, 2-3 краплі ацетатної кислоти і нагрівають суміш на водяному нагрівнику до повного розчинення осаду. Осад охолоджують і спостерігають утворення золотистих кристалів солі PbI_2 .

25. Реакції з сильними окисниками. Окисники типу KMnO_4 , CrO_4^{2-} , NaClO , хлорна вода у кислому середовищі окиснюють I^- -іони до вільного йоду:

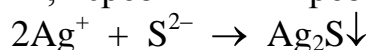


Виконання реакції. До 3-4 крапель натрій йодиду додають 2-3 краплі розчину сульфатної кислоти і 2-3 краплі калій перманганату. Пробірку

нагрівають до зникнення рожевого забарвлення калій перманганату. Потім на фільтрувальний папір наносять 2-3 краплі 1% розчину крохмалю і 2-3 краплі розчину з пробірки. У присутності йоду на виникає синє забарвлення.

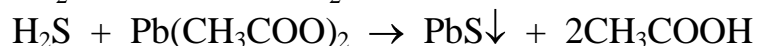
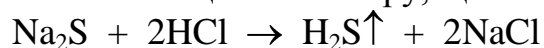
↳ Зверніть увагу, що у присутності лише йонів Cl^- під час реакції окиснення з калій перманганатом, розчин знебарвиться; у присутності Br^- або I^- -іонів – забарвиться у жовтуватий колір, але при цьому, якщо у розчині присутні йони I^- , то при нанесенні цього розчину на фільтрувальний папір змочений крохмалем буде спостерігатись посиніння.

26. Реакція з аргентум (I) нітратом. Аргентум(I) нітрат утворює з сульфід-іонами чорний осад, нерозчинний у розведеній HNO_3 на холоді, розчинний при нагріванні, нерозчинний в розчині аміаку:



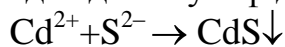
Виконання реакції. До 2 крапель натрій сульфїду додають стільки ж аргентум нітрату. Спостерігають випадання чорного осаду і перевіряють розчинення осаду в розчині натрій тіосульфату.

27. Реакція з кислотами. Кислоти (сульфатна, хлоридна) при дії на сульфїди розкладають їх з утворенням H_2S , який виявляють за характерним запахом та почорнінням свинцевого паперу, що містить Pb^{2+} -іони:

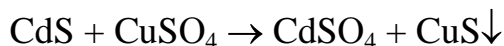


Виконання реакції. Реакцію виконують у витяжній шафі, оскільки *сірководень дуже отруйний*. У тигель вміщують кілька крапель розчину сульфїду і додають 2-3 краплі розбавленої H_2SO_4 або HCl . Зверху кладуть предметне скло з фільтрувальним папером, змоченим розчином солі Плюмбуму(II). Спостерігають почорніння папірця.

28. Реакція з солями Кадмію. Розчинні солі Кадмію утворюють із сульфїдами яскраво-жовтий осад кадмій сульфїду:



Якщо на отриманий осад подіяти розчином CuSO_4 , він почорніє внаслідок утворення CuS :



☝ Реакція дуже характерна для сульфїд-іонів.

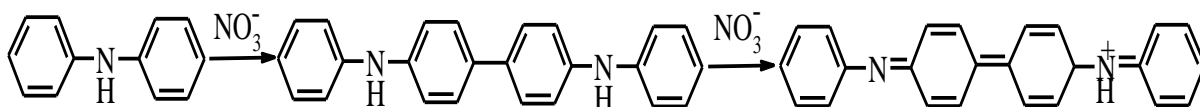
Виконання реакції. До 3 крапель розчину натрій сульфїду додають 3 краплі розчину солі Кадмію. Суміш центрифугують і центрифугат зливають. До осаду додають 2-3 краплі розчину купрум(II) сульфату. Спостерігають зміну яскраво-жовтого забарвлення осаду на чорне.

5.3.3. Якісні реакції аніонів III аналітичної групи

До третьої аналітичної групи відносять аніони NO_3^- , NO_2^- , ClO^- , ClO_3^- , ClO_4^- , CH_3COO^- . Ці аніони не осаджуються барій хлоридом і аргентум нітратом і, таким чином не мають групового реактиву. Крім CH_3COO^- -іонів, усі аніони цієї групи є аніонами-окиснювачами.

Виявлення NO_3^- -іонів

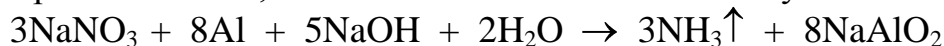
29. Реакція з дифеніламіном. Дифеніламін $(\text{C}_6\text{H}_5)_2\text{NH}$ у сильноокислому середовищі з NO_3^- -іонами утворює сполуку інтенсивно-синього кольору, яка при подальшому окисненні переходить у сполуку білого кольору:



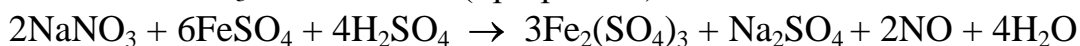
Реакція з дифеніламіном застосовується також для виявлення MnO_4^- та NO_2^- -іонів. Чутливість реакції 0,5 мкг.

Виконання реакції. У пробірку вносять кілька крапель розчину натрій нітрату і по стінках пробірки краплями додають розчин дифеніламіну. За наявності в розчині аніонів NO_3^- на стінках пробірки утворюється сполука синього кольору. При збовтуванні розчину синє забарвлення зникає внаслідок подальшого окиснення дифеніламіну.

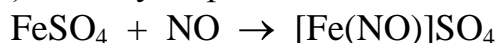
30. Реакція відновлення. При відновленні NO_3^- -іонів алюмінієм або цинком утворюється аміак, який виявляється вологим лакмусовим папером:



FeSO_4 відновлює NO_3^- -іони до NO (при $\text{pH} < 7$):



Нітроген (II) оксид утворює з FeSO_4 комплексну сполуку бурого кольору:

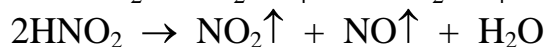
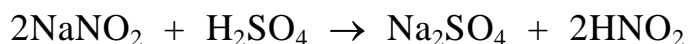


Чутливість – 2,5 мкг.

Виконання реакції. До 2-3 крапель свіжоприготованого розчину FeSO_4 додають 2 краплі розчину натрій нітрату й охолоджують пробірку під водою. Обережно, по стінці, додають 2-3 краплі концентрованої H_2SO_4 . На межі дотику рідин утворюється буре кільце.

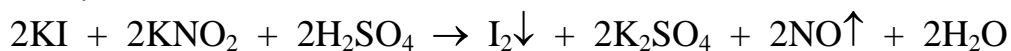
Виявлення NO_2^- -іонів

31. Реакція з кислотами. Розведені кислоти, наприклад, сульфатна (сірчана) кислота, розкладають усі нітроти на холоді з виділенням оксидів нітрогену:



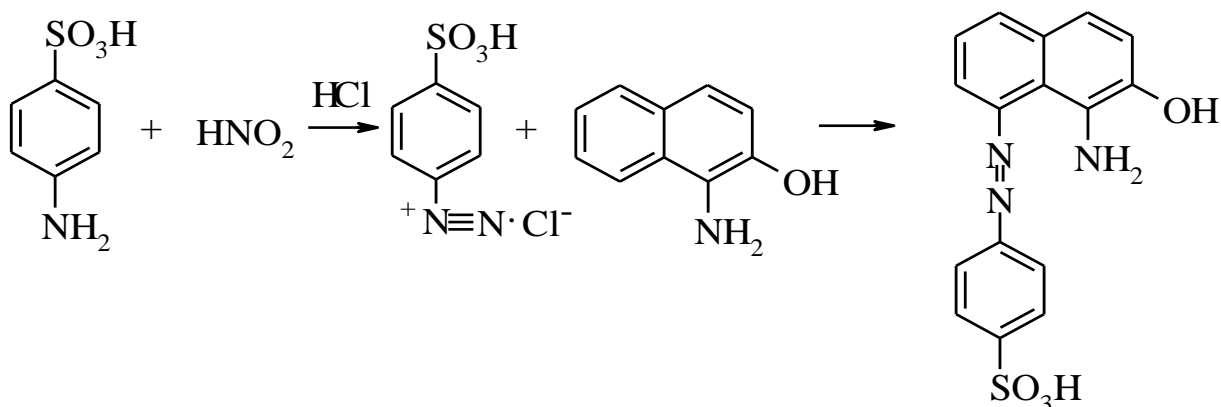
Виконання реакції. До 3 крапель розчину натрій нітриту додають 4 краплі розбавленої сульфатної кислоти. Бурий газ, що виділяється, зручно спостерігати на фоні білого паперу.

32. Реакція з калій йодидом. Калій йодид взаємодіє з нітритами за рівнянням:



Виконання реакції. На йодкрохмальний папірець наносять краплю розчину натрій нітриту і краплю розчину сульфатної кислоти. Спостерігають за утворенням синьої плями.

33. Реакція з сульфоніловою кислотою і 1-аміно-2-нафтолом (реактив Грісса). Реакція протікає з утворенням азобарвника яскраво-червоного кольору:



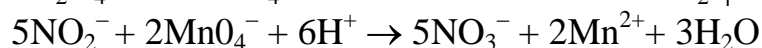
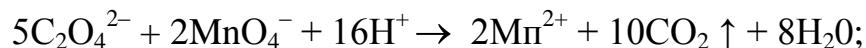
Чутливість реакції – 0,01 мкг.

Виконання реакції. У пробірку вміщують 3 краплі дистильованої води, додають 1 краплю нітриту натрію і 1-2 краплі реактиву Грісса.

☝ Реакція дуже чутлива і використовується для виявлення нітритів у питній воді.

Виявлення MnO_4^- -іонів

34. Реакція з відновниками (оксалатною кислотою $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4$, натрій нітритом NaNO_2). Відновники у кислотному середовищі відновлюють йони MnO_4^- , які мають червоно-фіолетове забарвлення, до безбарвних йонів Мангану(II):

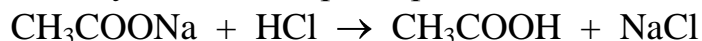


Виконання реакції. До 4 крапель оксалатної кислоти додають 5 крапель сульфатної кислоти і нагрівають суміш до 80 °С. До гарячого розчину краплями додають розчин калій перманганату і спостерігають його знебарвлення.

До 1–2 крапель розчину калій перманганату додають 2-3 краплі розчину сульфатної кислоти, нагрівають до появи випарів і краплями додають розчин натрій нітриту. Червоно-фіолетове забарвлення йонів MnO_4^- зникає.

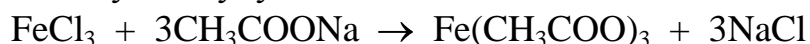
Виявлення CH_3COO^- -іонів

35. Реакція з сильними кислотами. Сильні кислоти виділяють із ацетатів оцтову кислоту, яка має характерний запах:



Виконання реакції. До 4 крапель розчину ацетату добавляють 5 крапель мінеральної кислоти. З'являється характерний запах оцту.

36. Реакція з ферум(III) хлоридом. Ферум(III) хлорид переводить ацетати у комплексну сполуку:



Спочатку утворюється осад червоно-бурого ферум (III) ацетату, який при розведенні водою перетворюється у комплексну сполуку.

Виконання реакції. До 2 см³ нейтрального розчину калій ацетату добавляють 0,2 см³ розчину ферум(III) хлориду. З'являється червоно-буре забарвлення, яке зникає при добавлянні розбавлених мінеральних кислот.

5.4 Висновок

5.5 Контрольні питання

1. На скільки аналітичних груп і за якими ознаками поділяють аніони?
2. Скільки і які підгрупи виділяють у першій групі аніонів?
3. Як довести, що білий осад, отриманий після добавлення AgNO_3 , є осадом AgCl ?
4. Які окисники можна використати для виявлення хлорид-іонів? Складіть рівняння реакцій окиснення хлорид-іонів манган(IV) оксидом та калій перманганатом.
5. Після дії на досліджуваний розчин хлорної води шар хлороформу забарвився в червоно-фіолетовий колір. Про наявність яких аніонів це свідчить?
6. Яка реакція найбільш характерна на карбонат-іони?
7. При дії AgNO_3 на досліджуваний розчин випадає світло-жовтий осад, який не розчиняється в розбавленій HNO_3 . Як перевірити, які аніони наявні у розчині?
8. Яку реакцію використовують для виявлення нітрит-іонів у питній воді?
9. За наявності яких аніонів не можна виявити нітрат-іони реакцією з дифеніламіном?
10. Яка реакція найбільш характерна для виявлення ацетат-іону?

Лабораторна робота № 6

Систематичний аналіз невідомої речовини

6.1 Мета: провести аналіз запропонованої сухої речовини або розчину та встановити сполуку, з якої складається речовина (або, відповідно, приготований розчин).

6.2 Короткі теоретичні відомості

Першим етапом якісного дослідження складного матеріалу є попередні досліди, результати яких дають можливість визначити напрям подальшої роботи. Досліджуваний зразок може бути розчином або твердою речовиною. Якщо досліджуваний зразок є розчином, то його ділять на три частини: одну частину використовують для попередніх дослідів, другу – для проведення основного аналізу, третю частину використовують для повторного дослідження. Потім відбирають від частини розчину призначеної для основного аналізу пробу і виконують аналіз за описаною нижче схемою. Якщо досліджуваний зразок тверда речовина, слід його спочатку старанно оглянути. Оглядом можна встановити металічний або неметалічний характер має проба. Якщо проба неметалічна (аналіз металічної проби див. нижче), звертають увагу на її колір і кристалічну структуру. Синє або блакитне забарвлення зразка вказує на можливу присутність у ньому йонів Купруму, зелене забарвлення – йонів Ніколу, рожеве – солей Кобальту тощо.

Розглянувши зразок під мікроскопом, можна встановити його однорідність або неоднорідність і, таким чином, зробити попередній висновок про те, чи є досліджуваний матеріал індивідуальною сполукою чи сумішшю кількох речовин.

Для подальшої роботи досліджуваний матеріал необхідно подрібнити, щоб відібрана для аналізу проба була однорідна і відображала справжній хімічний склад усього матеріалу. Зразок розтирають у фарфоровій ступці на дрібний порошок. Для подрібнення твердого матеріалу окремі шматочки спочатку розбивають у сталевій ступці, а потім закінчують розтирання в агатовій ступці.

Для подальшого аналізу готують розчин подрібненого зразка, попередньо підбравши розчинник. Для цього беруть невеликі кількості зразку (на кінчику ножа) і розчиняють їх у воді або кислотах. Вибравши розчинник, розчиняють 0,5-1 г проби в 20-25 см³.

6.3 Експериментальна частина

Обладнання та реактиви: відповідно до лабораторних робіт №1-6

☞ *Розчинення у воді.* Пробують розчинити зразок у холодній, якщо не розчиняється, то у гарячій воді. Після повного розчинення визначають лакмусом реакцію утвореного розчину. Кисла реакція свідчить про наявність вільних кислот, кислих солей або солей слабких основ і сильних кислот, які легко гідролізуються. Лужна реакція розчину буде тоді, коли в розчині

містяться вільні луги, середні та кислі солі слабких кислот і сильних основ. Слід звернути увагу також на колір утвореного розчину: жовтий колір вказує на присутність катіонів Феруму(III), рожевий – Кобальту(II), яскраво-зелений – Ніколу(II), блакитний – Купруму(II), зелений – Хрому (III).

☞ *Розчинення в кислотах.* Якщо запропонована суха речовина не розчиняється у воді, розчиняють речовину в нітратній кислоті ($C_n=2$) при звичайній температурі і, якщо потрібно, при нагріванні. Уважно стежать за явищами, що відбуваються при розчиненні. Наприклад, карбонати, які не розчиняються у воді, при розчиненні в кислотах бурхливо виділяють вуглекислий газ. Запах сірководню або сірчистого газу вказує на присутність сульфідів, сульфітів або тіосульфатів металів, запах оцту свідчить про присутність ацетатів (CH_3COO^- -аніону). Виділення бурого газу може свідчити про наявність в пробі нітритів або одночасно нітратів і аніонів-відновників. У соляній кислоті не розчиняється ряд сполук, на які діє нітратна кислота, наприклад сульфіди Купруму, Гідраргіруму, Бісмуту. Тому, незалежно від проб із хлоридною кислотою, другу частину речовини розчиняють в.

Утворений розчин аналізують на всі катіони та аніони.

☞ *Дослідження на катіони першої аналітичної групи.*

До $0,5\text{ см}^3$ розчину, який аналізують, приливають $0,5\text{ см}^3$ розчину Na_2CO_3 . Якщо осад не випав, то в розчині присутні лише катіони першої аналітичної групи (NH_4^+ , K^+ , Na^+ , Li^+), тому що всі інші катіони утворюють осад з Na_2CO_3 . Із нової проби виявляють катіони першої аналітичної групи (див. систематичний аналіз I групи катіонів).

☞ *Дослідження на катіони другої аналітичної групи.*

Якщо при дії Na_2CO_3 випадає осад, то нову порцію розчину обробляють розчином HCl з $C_n=2$. Осад, що утворюється при дії HCl , відокремлюють центрифугуванням, промивають водою і виявляють у ньому катіони другої аналітичної групи (Ag^+ , Hg_2^{2+} , Pb^{2+}) (див. систематичний аналіз II групи катіонів).

☞ *Дослідження на катіони третьої аналітичної групи.*

До $0,5\text{ см}^3$ розчину, який аналізують, приливають розчин сульфатної (сірчаної) кислоти з $C_n = 2$ і нагрівають. Якщо осад випав, то це свідчить про наявність катіонів третьої аналітичної групи (Ba^{2+} , Sr^{2+} , Ca^{2+}), які виявляють за допомогою характерних реакцій (див. систематичний аналіз III групи катіонів).

☞ *Дослідження на катіони четвертої аналітичної групи*

Якщо при дії розчину HCl та H_2SO_4 осад не утворюється, то до $0,5\text{ см}^3$ розчину добавляють надлишок розчину $NaOH$. Розчинення осаду, що утворився від добавляння перших крапель $NaOH$, в надлишку лугу свідчить про наявність катіонів четвертої аналітичної групи (Al^{3+} , Cr^{3+} , Zn^{2+} , Sn^{2+} , $Sn(IV)$) (див. систематичний аналіз IV групи катіонів).

☞ *Дослідження на катіони п'ятої аналітичної групи.*

Якщо при дії розчину NaOH на розчин, що аналізують, утворюється осад, який не розчиняється у надлишку лугу та у надлишку концентрованого аміаку, то це свідчить про наявність катіонів п'ятої V аналітичної групи (Fe^{2+} , Fe^{3+} , Mg^{2+} , Bi^{3+} , Mn^{2+}) (див. систематичний аналіз групи катіонів).

☞ *Дослідження на катіони шостої аналітичної групи*

До $0,5 \text{ см}^3$ розчину, що аналізують, добавляють краплями розчин аміаку. Якщо утворюється осад, який розчиняється у надлишку аміаку, то це свідчить про наявність катіонів шостої аналітичної групи (Cu^{2+} , Co^{2+} , Ni^{2+} , Cd^{2+}) (див. систематичний аналіз VI групи катіонів).

☞ *Дослідження на аніони першої аналітичної групи.*

До $0,5 \text{ см}^3$ нейтрального або слабколужного розчину добавляють $0,5 \text{ см}^3$ розчину BaCl_2 . Якщо осад випадає, то це свідчить про наявність аніонів першої аналітичної групи (див. систематичний аналіз суміші аніонів).

☞ *Дослідження на аніони другої аналітичної групи.*

До $0,5 \text{ см}^3$ розчину, який досліджують, приливають краплями розчин AgNO_3 . Випадання осаду свідчить про наявність аніонів другої аналітичної групи.

☞ *Дослідження на аніони третьої аналітичної групи.*

Якщо від дії розчинів BaCl_2 і AgNO_3 осади не випали, то, можливо, присутні аніони третьої аналітичної групи, які виявляють характерними реакціями.

6.4 Висновок:

6.5 Контрольні питання

1. Які етапи включає дослідження невідомої речовини?
2. Які висновки можна зробити з попереднього огляду зразка та попередніх дослідів?
3. Особливості аналізу зразків речовин розчинних та нерозчинних у воді.
4. Які сплави найчастіше використовуються в техніці?
5. Як за попередніми дослідженнями та зовнішнім оглядом можна зробити висновок зі сплавом на основі якого металу ми маємо справу?

Лабораторна робота № 7

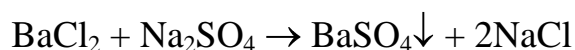
Гравіметрія. Вагове визначення сульфатів у вигляді барій сульфату

7.1 Мета: Визначити масову частку сульфат аніону у запропонованому зразк.

7.2 Короткі теоретичні відомості

Сірка дуже поширена в природі і є складовою частиною багатьох технічних матеріалів. Тому її часто доводиться визначати при аналізі природних зразків і промислової продукції. Одним з методів визначення

Сульфур є гравіметричний метод, при якому Сульфур переводять у барій сульфат:



Барій сульфат не зовсім відповідає вимогам до осадів у ваговому аналізі (розчинність BaSO_4 – 2,3 мг/л). Але розчинність осаду можна зменшити дією однойменних іонів. Потрібний для цього надлишок Ba^{2+} -іонів можна обчислити, виходячи з величини добутку розчинності BaSO_4 .

7.3 Експериментальна частина

Обладнання та реактиви: терези, барій хлорид кристалічний, натрій сульфат кристалічний, колби конічні на 50 см³ 5 шт., хімічні стакани на 150 см³ 5 шт., метиловий оранжевий, концентрована хлоридна кислота 100 мл, піпетки на 5 см³, фільтр синя стрічка 5 шт., воронки 5 шт., прожарені тиглі на 50 мл 5 шт.

Для виготовлення розчину осаджувача на технічних терезах зважують 2 г BaCl_2 і розчиняють його в 50 см³ води.

Сульфат-іони осаджують у вигляді кристалічного осаду. Для аналізу беруть наважку, що становить 0,01 еквівалентної маси сульфату. На аналітичних терезах зважують 0,7-0,8г натрій сульфату з точністю до 0,0001г і розчиняють у 100 см³ води (якщо в утвореному розчині є каламуть механічних домішок, його фільтрують). До розчину додають 2-3 краплі розчину метилового оранжевого і краплями концентровану хлоридну (соляну) кислоту, поки забарвлення індикатору не зміниться на червоне. Після цього ще додають 1 см³ кислоти.

Розчини сульфату, що досліджують, і барій дихлориду нагрівають до кипіння і повільно, краплями додають до розчину сульфату розчин барій дихлориду, аж поки не додають 2/3 осаджувача, решту осаджувача доливають відразу. Стакан з осадом закривають папером і залишають відстоюватися 2-2,5 год. Перевіряють повноту осадження, для цього в окремій пробірці до прозорого розчину над осадом додають кілька крапель BaCl_2 . Якщо повноти осадження не досягнуто, то розчин з осадом нагрівають, додають 1 г барій дихлориду, розчиненого в 20 см³ води, і вміст стакана знову відстоюють.

Осад після відстоювання відфільтровують крізь щільний фільтр із синьою смужкою і промивають його на фільтрі 2-3 рази малими порціями холодної води. У промивних водах перевіряють на наявність Cl^- -іонів, щоб упевнитися у повноті промивання. Осад разом з фільтром висушують у сушильній шафі, переносять у зважений тигель, фільтр спалюють і осад прожарюють за температури 750-800°C протягом 30 хвилин. Потім тигель охолоджують в ексікаторі і зважують на аналітичних терезах.

За знайденою масою барій сульфату обчислюють масову частку сульфату.

$$\omega \text{ SO}_4^{2-} = \frac{Mr(\text{SO}_4^{2-}) \cdot B}{Mr(\text{BaSO}_4) \cdot q} \cdot 100\%$$

де $M_r(SO_4^{2-})$ і $M_r(BaSO_4)$ – відповідно відносні молекулярні маси сульфат-іона і барій сульфату; B – маса осаду вагової форми в грамах; q – маса наважки в грамах.

7.4 Висновок:

7.5 Контрольні питання.

1. Який метод аналізу називають гравіметричним?
2. Які види гравіметричного аналізу ви знаєте?
3. Що таке осаджувана форма? Яким вимогам вона має відповідати?
4. Що таке гравіметрична форма? Яким вимогам вона має відповідати?
5. У чому переваги й недоліки гравіметричного аналізу?
6. Які посуд і обладнання використовують у гравіметричному аналізі?
7. Опишіть найважливіші операції гравіметричного аналізу.
8. Що означає вислів "довести тигель (бюкс) до сталої маси"?
9. Опишіть методику визначення вологості речовин методом гравіметрії.
10. Які типи похибок можуть виникати при проведенні аналізу?

Лабораторна робота № 8

Стандартизація розчину. Визначення вмісту натрій гідрогенкарбонату в питній соді

8.1 Мета: визначити концентрацію хлоридної кислоти за допомогою бури. Визначити вміст натрій гідрогенкарбонату в питній соді

8.2 Короткі теоретичні відомості

Визначення концентрації хлоридної кислоти за допомогою бури

Робочий розчин хлоридної кислоти необхідної концентрації можна приготувати з концентрованого розчину кислоти, а потім встановити точну його концентрацію за допомогою бури.

Для приготування 1 л 0,1н. розчину хлоридної кислоти необхідно взяти такий її об'єм, в якому міститься 3,65 г HCl. Якщо для приготування кислоти використовують 37,2% розчин HCl (концентрація, в якій випускається хлоридна кислота промисловістю), то такий розчин має густину 1,19 г/см³. Знаходимо скільки грамів такої кислоти необхідно взяти, щоб вміст HCl складав 3,65 г:

$$100 \text{ г} - 37,2 \text{ г}$$

$$x \text{ г} - 3,65 \text{ г.}$$

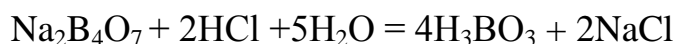
$$\text{Звідки } x = (100 \text{ г} \cdot 3,65 \text{ г}) / 37,2 \text{ г} = 9,81 \text{ г.}$$

$$\text{Обчислюємо об'єм: } V = 9,81 \text{ г} / 1,19 \text{ г/см}^3 = 8,25 \text{ см}^3.$$

Таким чином, щоб приготувати 1 л 0,1н. розчину HCl, необхідно відміряти циліндром 8,25 см³ 37,2%-го розчину HCl, розвести його водою до 1 л і перемішати. Точну концентрацію приготованого розчину встановлюють за бурою.

Якщо концентрація хлоридної кислоти, яка використовується для приготування 0,1н. розчину невідома, вимірюють ареометром її густину, а потім за густиною визначають за довідниками її концентрацію і проводять розрахунок необхідного об'єму кислоти для приготування 0,1 н. розчину за наведеним прикладом.

Вибір індикатор для титрування 0,1н. розчину бури 0,1н. розчином хлоридної кислоти.



pH у точці еквівалентності визначається константою дисоціації борної кислоти. Наприкінці титрування концентрація розчину борної кислоти буде дорівнювати початковій концентрації бури і складе 0,1н., так як з одного боку відбувається розведення розчину під час титрування у 2 рази, а з іншого число еквівалентів борної кислоти після реакції вдвічі більше від числа еквівалентів бури, що вступила в реакцію. За формулою для обчислення pH розчину слабкої кислоти $\text{pH} = 1/2\text{pK}_a - 1/2 \lg C_a$ знаходимо значення pH у точці еквівалентності: $\text{pH} = 1/2 \cdot 9,2 - 1/2 \lg 0,1 = 5,1$.

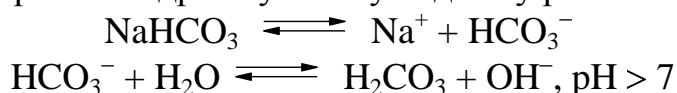
Таким чином, за таблицею 10.1 визначаємо, що для титрування бури хлоридною кислотою найбільше підходить метиловий червоний з рТ=5,0.

Таблиця 8.1– Характеристика кислотно-основних індикаторів

| Назва індикатору | Кд | Інтервал переходу (ІП) | Забарвлення при різних значеннях pH середовища | | | рТ |
|---------------------|---------------------|------------------------|--|-----------|----------|------|
| | | | pH < ІП | pH = ІП | pH > ІП | |
| Метиловий оранжевий | $1,8 \cdot 10^{-4}$ | 3,0 – 4,4 | рожево-червоне | оранжеве | жовте | 4,0 |
| Метиловий червоний | 10^{-5} | 4,2 – 6,2 | червоне | жовте | оранжеве | 5,0 |
| Лакмус | 10^{-7} | 5,0 – 8,0 | червоне | фіолетове | синє | 7,0 |
| Фенолфталеїн | 10^{-9} | 8,2 – 10,0 | безбарвне | малинове | рожеве | 9,0 |
| Тимолфталеїн | 10^{-10} | 9,4 – 10,6 | безбарвне | синє | блакитне | 10,0 |

Визначення вмісту натрій гідрогенкарбонату в питній соді

Питна сода (NaHCO₃) може містити різні домішки (NaCl, Na₂SO₄), тому при встановленні якості соди визначають вміст натрій гідрогенкарбонату. Натрій гідрогенкарбонат гідролізується у водному розчині:



При титруванні такого розчину робочим розчином хлоридної кислоти в точці еквівалентності утворюється карбонатна кислота, і середовище буде кислим, тому у цьому випадку використовують індикатор метиловий оранжевий: $\text{NaHCO}_3 + \text{HCl} \rightarrow \text{NaCl} + \text{CO}_2\uparrow + \text{H}_2\text{O}$

Для аналізу беруть питну соду, що є у продажу, обчислюють, яка наважка необхідна для приготування 250 см^3 розчину з $C_{\text{H}} = 0,1$. Еквівалентна маса натрій гідрогенкарбонату дорівнює його молярній масі, тобто $84,02 \text{ г/моль}$. Таким чином, для виготовлення 250 см^3 розчину з $C_{\text{H}} = 0,1$ необхідно зважити питної соди: $(84,02 \cdot 0,1 \cdot 250) / 1000 = 2,1005 \text{ г}$.

8.3 Експериментальна частина

Обладнання та реактиви: терези, концентрована хлоридна кислота 100 мл , набір ареометрів, мірні циліндри на 25 см^3 5 шт., мірні колби на 250 см^3 5 шт., бюретки для титрування 5 шт., колби конічні 10 шт. , метиловий оранжевий, $0,1 \text{ н}$ розчин бури 1000 см^3 , питна сода кристалічна.

Визначення концентрації хлоридної кислоти за допомогою бури

Для встановлення молярної концентрації еквіваленту хлоридної кислоти, беруть три конічні колби на $150\text{-}200 \text{ см}^3$ і в кожну з них піпеткою вводять по 25 см^3 , приготованого розчину бури і по 1-2 краплі індикатора – метилового червоного.

Розчин титрують приготовленим робочим розчином хлоридної кислоти. З трьох результатів беруть середній, якщо ці результати різняться між собою не більше ніж на $0,1 \text{ см}^3$. Інакше титрування повторюють.

Молярну концентрацію еквіваленту хлоридної кислоти знаходять за формулою: $V_{\text{бури}} C_{\text{н.бури}} = V_{\text{HCl}} C_{\text{н.HCl}}$.

Визначення вмісту натрій гідрогенкарбонату в питній соді

Спочатку зважують на технічних терезах $2,1 \text{ г}$ соди, а потім на аналітичних терезах з точністю до $0,0001 \text{ г}$. Наважку переносять у мірну колбу на 250 см^3 і розчиняють у дистильованій воді, доводячи до риски рівень рідини у колбі. Відбирають піпеткою у конічну колбу ємністю $150\text{-}200 \text{ см}^3$ 25 см^3 виготовленого розчину NaHCO_3 , додають 1-2 краплі розчину метилового оранжевого і титрують робочим розчином хлоридної кислоти. З трьох титрувань беруть середній результат і роблять обчислення:

- обчислюють молярну концентрацію еквіваленту приготованого розчину соди: $C_{\text{H}}(\text{NaHCO}_3) = V(\text{HCl}) \cdot C_{\text{H}}(\text{HCl}) / V(\text{NaHCO}_3)$;
- обчислюють титр розчину соди, тобто масу соди в грамах у розчині об'ємом 1 см^3 : $T(\text{NaHCO}_3) = C_{\text{H}}(\text{NaHCO}_3) \cdot m_e / 1000$, г/см^3 , де m_e – еквівалентна маса NaHCO_3 , яка дорівнює $84,02 \text{ г/моль}$;
- обчислюють масу соди в грамах у 250 см^3 приготованого розчину:
$$m_{\text{соди}} = T(\text{NaHCO}_3) \cdot 250$$
- обчислюють масову частку NaHCO_3 у питній соді, виходячи з маси наважки: $\omega(\text{NaHCO}_3) = m_{\text{соди}} / m \cdot 100\%$, де m – маса наважки соди, яку взяли для аналізу, г .

8.4 Висновок:

8.5 Контрольні питання

1. На чому заснований метод кислотно-основного титрування?
2. Які види методу кислотно-основного титрування існують?
3. Які робочі розчини використовують у методі нейтралізації? За якими речовинами встановлюють концентрацію цих розчинів?
4. З якою метою застосовують індикатори у методі кислотно-основного титрування?
5. У присутності яких індикаторів можна здійснювати титрування сильних основ сильними кислотами і навпаки?
6. У присутності яких індикаторів титрують слабкі основи (кислоти) сильними кислотами (основами)?
7. Як правильно вибрати індикатор для кислотно-основного титрування?
8. Поясніть, що таке стрибок титрування.
9. Які кислоти неможливо відтитрувати слабкою основою і чому?
10. Де застосовують метод кислотно-основного титрування?

Лабораторна робота № 9

Перманганатометрія. Визначення нітритів.

9.1 Мета: визначити вміст нітритів у запропонованому для дослідження розчині.

9.2 Короткі теоретичні відомості

Нітрити в кислих розчинах поведуть себе як сильні окисники. Однак калій перманганат або калій дихромат мають сильніше виражені окисні властивості ніж нітрити, тому здатні окиснювати їх у нітрати, причому валентність Нітрогену збільшується від 3 до 5. Реакція окиснення нітритів калій перманганатом лежить в основі методу кількісного визначення цих солей. Взаємодія відбувається за таким рівнянням:



З рівняння видно, що маса еквівалентна нітриту натрію в цій реакції дорівнює половині молекулярної ваги, тому що кожний йон нітриту віддає при окисненні два електрони.

9.3 Експериментальна частина

Обладнання та реактиви: терези, електроплитка, термометри 5 шт., колби конічні 150-200 см³ 5 шт., розведений розчин сульфатної кислоти (1:4), 0,1н розчину калій перманганату, зразки досліджуваних розчинів (4 розчини натрій нітриту відомої концентрації), 0,1н розчину оксалатної кислоти або натрій оксалату

У конічну колбу на 200-250 см³ вливають 50 см³ 0,1н розчину калій перманганату, доливають 15-20 см³ розведеного розчину сульфатної кислоти (1:4), нагрівають суміш до 35-40°C і додають 25 см³ аналізованого розчину, після чого суміш витримують при зазначеній температурі 15–20 хв., час від часу збовтуючи її в колбі. Потім розчин нагрівають до 70–80°C і додають 25 або 30 см³ 0,1н розчину оксалатної кислоти або натрій оксалату; червонувато-фіолетовий колір перманганату повинен при цьому зникнути. Якщо розчин залишається забарвленим, додають ще піпеткою оксалатної кислоти або натрій оксалату (який об'єм було додано треба зафіксувати, він знадобиться для розрахунків). Безбарвний розчин титрують 0,1 н розчином перманганату до появи рожевого забарвлення.

Визначають вміст нітриту за формулою:

$$m_{\text{NaNO}_2} = \frac{(C_{\text{H}_{\text{KMnO}_4}} \cdot V_{\text{KMnO}_4} - C_{\text{H}_{\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4}} \cdot V_{\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4}) \cdot m_e_{\text{NaNO}_2}}{1000}, \text{ г}$$

де $C_{\text{H}_{\text{KMnO}_4}}$ і V_{KMnO_4} – молярна концентрація еквіваленту, моль/л і об'єм, см³ розчину KMnO_4 , витраченого для аналізу; $C_{\text{H}_{\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4}}$ і $V_{\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4}$ – молярна концентрація еквіваленту, моль/л і об'єм, см³ розчину $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4$ (або $\text{Na}_2\text{C}_2\text{O}_4$), витраченого для аналізу; $m_e(\text{NaNO}_2)$ – маса еквівалентна NaNO_2 , г/моль.

Визначення за цим способом є прикладом застосування методу залишків.

9.4 Висновок:

9.5 Контрольні питання

1. На яких процесах базується метод перманганатометрії?
2. Скільки складає маса еквівалентна натрій нітриту у реакції окиснення з перманганатом? Чому?
3. Які робочі розчини використовують у методі перманганатометрії?
4. Чи застосовують індикатори у методі перманганатометрії? Чому?
5. Чому перманганатометричне визначення натрій нітриту є прикладом методу залишків?

Лабораторна робота № 10

Фотометричний аналіз. Визначення вмісту міді (II) у розч

10.1 Мета: визначити вміст купруму (II) фотоелектроколориметричним методом у запропонованому для дослідженні розчином.

10.2 Короткі теоретичні відомості

Оптичні методи аналізу засновані на використанні явища випромінювання електромагнітних хвиль атомами або молекулами досліджуваної речовини, або взаємодії електромагнітного випромінювання з

речовиною. Так як природа випромінювання залежить від якісного та кількісного складу речовини, то це дозволяє проводити аналіз речовин.

За характером взаємодії випромінювання з досліджуваною речовиною (за поглинанням випромінювання) і способом його вимірювання розрізняють: абсорбційну спектроскопію; нефелометрію; турбидиметрію; люмінесцентний аналіз.

У фотометричному аналізі використовують поглинання електромагнітного випромінювання в УФ, видимій та ІЧ-областях спектру. Найбільшого поширення набули фотометричні методи аналізу, засновані на поглинанні випромінювання у видимій області спектру, тобто в інтервалі довжин хвиль 400-780 нм. Це пояснюється можливістю отримання безлічі інтенсивно забарвлених органічних і неорганічних сполук, придатних для їх фотометричного визначення у видимій області спектру за допомогою досить нескладних і відносно недорогих приладів.

Хімічні реакції, які використовуються у фотометричному аналізі, незважаючи на відмінності в їх хімізмі, повинні обов'язково супроводжуватися виникненням або ослабленням світлопоглинання розчину. Кольорова реакція, яка використовується в кількісному аналізі, повинна протікати вибірково, швидко, повністю і відтворюватися. Крім того, забарвлення аналітичної форми, що утворюється, повинно бути стійким в часі і до дії світла, а поглинання розчину, яке несе інформацію про концентрацію поглинаючої речовини, повинно підкорятися фізичним законам, що зв'язує поглинання і концентрацію, конкретно закону Бугера - Ламберта - Бера.

При проходженні потоку випромінювання через частково поглинаюче середовище інтенсивність потоку I , який пройшов, згідно закону Бугера - Ламберта - Бера дорівнює:

$$I = I_0 \cdot 10^{-\varepsilon_\lambda l c}$$

де I_0 – інтенсивність падаючого потоку; ε_λ – молярний коефіцієнт поглинання при даній довжині хвилі; l – товщина поглинаючого шару; c – концентрація поглинаючої речовини, моль/дм³.

Або в логарифмічній формі: $\lg I = \lg I_0 - \varepsilon_\lambda l c$; $\lg(I_0/I) = A = \varepsilon_\lambda l c$.

Величину $\lg(I_0/I)$, що характеризує поглинаючу здатність речовини в розчині, називають оптичною щільністю. В аналітичній практиці, прагнучи підкреслити сутність процесу, що лежить в основі фотометричного визначення, а саме поглинання квантів електромагнітного випромінювання оптичного діапазону аналітичною формою, цю величину називають *поглинанням* або *світлопоглинанням* і позначають буквою A . Для розчину поглинаючої речовини при постійних концентраціях і товщині поглинаючого шару A залежить від довжини хвилі. Серію аналітичних визначень виконують при постійній товщині поглинаючого шару. Значення поглинання A може бути знято безпосередньо зі шкали приладу. Однак деякі прилади мають тільки шкалу пропускання T (%):

$$T = (I / I_0) \cdot 100\%$$

Тому показання таких приладів при виконанні фотометричних визначень необхідно перераховувати на поглинання за формулою: $A = \lg(1/T) \cdot 100 = 2 - \lg T$.

На практиці залежність A від концентрації визначуваної речовини при постійній l і конкретних умовах аналітичного визначення зображують у вигляді градууювального графіка (рисунок 10.1).

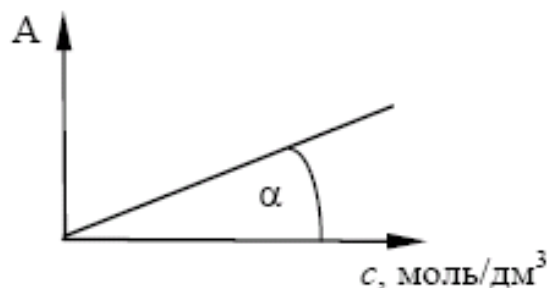


Рисунок 10.1 – Градууювальний графік

Опис фотоелектроколориметрів і підготовка їх до роботи

Колориметри фотоелектричні концентраційні КФК-2МП і КФК-3 призначені для вимірювання коефіцієнтів пропускання і оптичної щільності прозорих рідких розчинів і твердих зразків, а також для визначення концентрації речовин в розчинах після попереднього градуювання приладів споживачем.

Спектральний діапазон роботи КФК-2МП від 315 до 980 нм, а КФК-3 від 315 до 990 нм (рисунок 10.2). Джерело випромінювання – галогенні лампи; приймач випромінювання – фотодіоди ФД-24 К і ФД-288 Б.

Принцип дії колориметрів цього типу заснований на порівнянні світлового потоку, що пройшов через розчинник або контрольний розчин, стосовно якого проводиться вимір, і світлового потоку, що пройшов через досліджуване середовище.

Світлові потоки фотоприймачами перетворюються в електричні сигнали, які обробляються мікро-ЕОМ колориметра і представляються на цифровому табло у вигляді коефіцієнта пропускання, оптичної щільності, концентрації.

Вимірювання концентрації досліджуваного розчину можливо при дотриманні основного закону світлопоглинання, тобто при лінійній залежності оптичної щільності від концентрації.

При роботі на фотоелектроколориметрі слід дотримуватися вказівки щодо їх експлуатації.

Забороняється приступити до роботи на колориметрі без попереднього ознайомлення з його роботою, конструкцією і призначенням усіх органів управління.

Вимірювання на колориметрі слід проводити при температурі навколишнього повітря від 10 до 35 °С, при вологості повітря 50 - 80%.

Поблизу колориметра не повинні перебувати потужні джерела електричних, магнітних полів, потужні джерела світла і нагрівальні пристрої.

Не допускається попадання прямих сонячних променів на колориметр.



а



б

а – фотоелектроколориметр КФК-2;
б – фотоелектроколориметр КФК-3

Рисунок 10.2 – Фотоелектроколориметри

Установку довжин хвиль необхідно виконувати підведенням з боку коротких хвиль до більш довгих.

Робочі поверхні кювет повинні перед кожним вимірюванням ретельно протиратися спиртоєфірною сумішшю.

При установці кювет в кюветотримач не можна торкатися пальцями робочих ділянок поверхні. Рідина наливається у кювети до мітки на бічній стінці кювети. При установці в кюветотримач не нахилити кювету з рідиною. Закривати кювети кришкою. Після зміни світлофільтру, а також після знаходження колориметра при відкритій кришці кюветного відділення більше 5 хв, вимірювання починають після 5-хвилинної витримки фотоприймача при закритій кришці кюветного відділення.

Після закінчення роботи прилад обов'язково вимкнути.

Вибір світлофільтра

Наявність в колориметрі вузла світлофільтрів і набір кювет дозволяє підібрати таке їхнє сполучення, при якому похибка у визначенні концентрації буде найменшою.

Вибір світлофільтра проводять наступним чином:

- налити розчин у кювету і визначити оптичну щільність для всіх світлофільтрів колориметра;
- за отриманими даними побудувати криву, відкладаючи по горизонтальній вісі довжини хвиль, що відповідають максимуму коефіцієнта пропускання світлофільтрів, а по вертикальній вісі – відповідні значення оптичної щільності розчину;
- відзначити ту ділянку кривої, для якої виконуються наступні умови: оптична щільність має максимальну величину; хід кривої приблизно

паралельний горизонтальній вісі, тобто оптична щільність мало залежить від довжини хвилі.

Світлофільтр для роботи вибрати так, щоб довжина хвилі, що відповідає максимуму коефіцієнта пропускання світлофільтра, приходилася на ділянку спектральної кривої досліджуваного розчину, для якої виконуються зазначені вище умови.

Вибір кювети

Попередній вибір кювет проводиться візуально, відповідно інтенсивності забарвлення розчину. Якщо розчин інтенсивно забарвлений (темний), слід користуватися кюветами з малою робочою довжиною (1-3 мм). У разі слабозабарвлених розчинів рекомендується працювати з кюветами з більшою робочою довжиною (30-100 мм).

У попередньо підібрану кювету налити розчин і виміряти його оптичну щільність, ввівши в хід променів відповідний для даного розчину світлофільтр.

При вимірюванні ряду розчинів кювету заповнити розчином середньої концентрації. Якщо отримане значення оптичної щільності складає приблизно 0,3-0,5, вибрати дану кювету для роботи з цим розчином. У тому випадку, коли ця умова не виконується, слід випробувати іншу кювету. Якщо величина виміряної оптичної щільності більше 0,5-0,6, беруть кювету меншої робочої довжини, якщо величина оптичної щільності менше 0,3-0,2, слід вибрати кювету з більшою робочою довжиною.

Вимірювання концентрації речовини в розчині

Для цього слід виконати наступні операції: вибрати довжину хвилі; вибрати кювету; побудувати градувальний графік для даної речовини; виміряти концентрацію речовини в розчині.

Для побудови градувального графіка необхідно приготувати ряд стандартних розчинів даної речовини з відомими концентраціями, що охоплюють область можливих змін концентрацій цієї речовини в досліджуваному розчині.

Виміряти оптичну щільність всіх розчинів і побудувати градувальний графік, відкладаючи по горизонтальній осі відомі концентрації, а по вертикальній – відповідні їм значення оптичної щільності.

Слід переконатися в тому, що залежність концентрації від оптичної щільності – лінійна, тобто виражається на графіку прямою лінією.

Досліджуваний розчин налити в кювети тієї ж робочої довжини, з якою проводилася градування, встановити відповідну довжину хвилі λ і виміряти оптичну щільність розчину.

Визначення вмісту міді

Метод заснований на утворенні аміачного комплексу Купруму(II), який має інтенсивно синьо-фіолетове забарвлення. Визначенню Купруму(II) заважають Кобальт і Нікель, що утворюють пофарбовані аміакати, а також Ферум, Алюміній і Свинець, які утворюють малорозчинні гідроксиди. Для

усунення йонів, що заважають визначенню, застосовують маскуючі комплексоутворювачі.

Вибір світлофільтру. Розчин, що має найбільш інтенсивне забарвлення, фотометрують відносно розчину порівняння (води), з усіма світлофільтрами по черзі, записуючи результати цих вимірів у вигляді таблиці. Для подальшої роботи вибирають світлофільтр, що відповідає найбільшому значенню поглинання досліджуваного розчину

10.3 Експериментальна частина

Обладнання та реактиви: фотоколориметри КФК-3, КФК-2МП; колби мірні місткістю 50 і 1 дм³; піпетки місткістю 5,0; 10,0; 25,0 см³; робочий розчин солі міді, який містить 1 мг Купруму (II) в 1 см³ – 3,9310 г CuSO₄ · 5H₂O (х.ч.) розчиняють в 25 см³ 2 н. розчину H₂SO₄ і доводять об'єм розчину до 1 дм³ дистильованою водою; розчин аміаку (ω = 5 %).

- готують шість стандартних розчинів, що містять 2,5; 5,0; 7,5; 10; 12,5 і 15 міліграм Купруму (II) в 50 см³. Для цього в мірні колби місткістю 50 см³ переносять робочий розчин солі міді, що містить 2,5; 5,0; 7,5; 10; 12,5 і 15 міліграм Купруму (II) додають в кожен колбу 10 см³ 5%-ного розчину аміаку і доводять об'єм кожного розчину до 50 см³ дистильованою водою. Через 10 хвилин починають виміри;
- з вибраним світлофільтром по черзі фотометрують стандартні розчини відносно розчину порівняння, що містить 5 міліграм Купруму (II). Якщо вміст Купруму (II) у розчині, який фотометрують менший, ніж в розчині порівняння, застосовують зворотний порядок вимірів: розчин, який фотометрують, умовно приймають за "нульовий" розчин порівняння, встановлюють по ньому оптичний нуль приладу і по відношенню до нього вимірюють світлопоглинання досліджуваного розчину. Знайдене значення поглинання беруть із знаком "мінус". Поєднання прямого (с₀>с_x) і зворотного (с₀<с_x) порядків вимірів в диференціальному методі називають двостороннім диференціюванням. Будують графік залежності $A = f(C)$;

До 5 см³ аналізованого розчину, що містить сіль Купруму (II), приливають 10 см³ 5%-ного розчину аміаку і доводять об'єм розчину до 50 см³ дистильованою водою. Приготований розчин через 10 хв. фотометрують з вибраним світлофільтром відносно розчину порівняння, що містить 5,0 міліграм Купруму (II), використовуючи при необхідності прийоми двостороннього диференціювання. Виміри повторюють п'ять разів, і, користуючись градувальним графіком, знаходять вміст Купруму(II) в аналізованому розчині. Методом найменших квадратів знаходять довірчий інтервал результату і стандартне відхилення.

10.4 Висновок:

10.5 Контрольні питання

1. Що називається коефіцієнтом пропускання і оптичною щільністю?
2. Яким рівнянням виражається основний закон світлопоглинання Бугера - Ламберта - Бера?
3. Які фактори можуть привести до порушення лінійної залежності оптичної щільності від концентрації розчину?
4. Які фактори необхідно враховувати при виборі товщини шару світлопоглинача (кювети)?
5. В чому сутність методу градувального графіка і які його особливості?
6. Дайте коротку характеристику основним прийомам фотометричних визначень методом градувального графіка, методом добавок, методом порівняння.
7. Як вибрати довжину хвилі випромінювання (світлофільтр) для фотометричних визначень?
8. У чому полягають переваги та недоліки фотометрії за методом порівняння?

РЕКОМЕНДОВАНА ЛІТЕРАТУРА

- 1 Челябієва В.М. Аналітична хімія. Навчальний посібник / В.М Челябієва., О.І.Сиза, О.Л. Гуменюк – Чернігів : Черніг. нац. технол. ун-т.– 2015. – 199с.
- 2 Основы аналитической химии. В 2 кн. Кн. 1. Общие вопросы. Методы разделения: Учебн. для вузов/ Ю.А. Золотов, Е.Н. Дорохова и др. Под ред. Ю.А. Золотова.– М.: Высш. шк., 2000. – 351 с.
- 3 Основы аналитической химии. В 2 кн. Кн. 2. Методы химического анализа: Учебн. для вузов/ Ю.А. Золотов, Е.Н. Дорохова и др. Под ред. Ю.А. Золотова.– М.: Высш. шк., 2000. – 494 с.
- 4 Пилипенко А.Т., Пятницкий И.В. Аналитическая химия. В 2-х книгах.– М.: Химия, 1990.– Кн. 1 – 480 с.
- 5 Пилипенко А.Т., Пятницкий И.В. Аналитическая химия. В 2-х книгах.– М.: Химия, 1990.– Кн. 2 – 481 с.